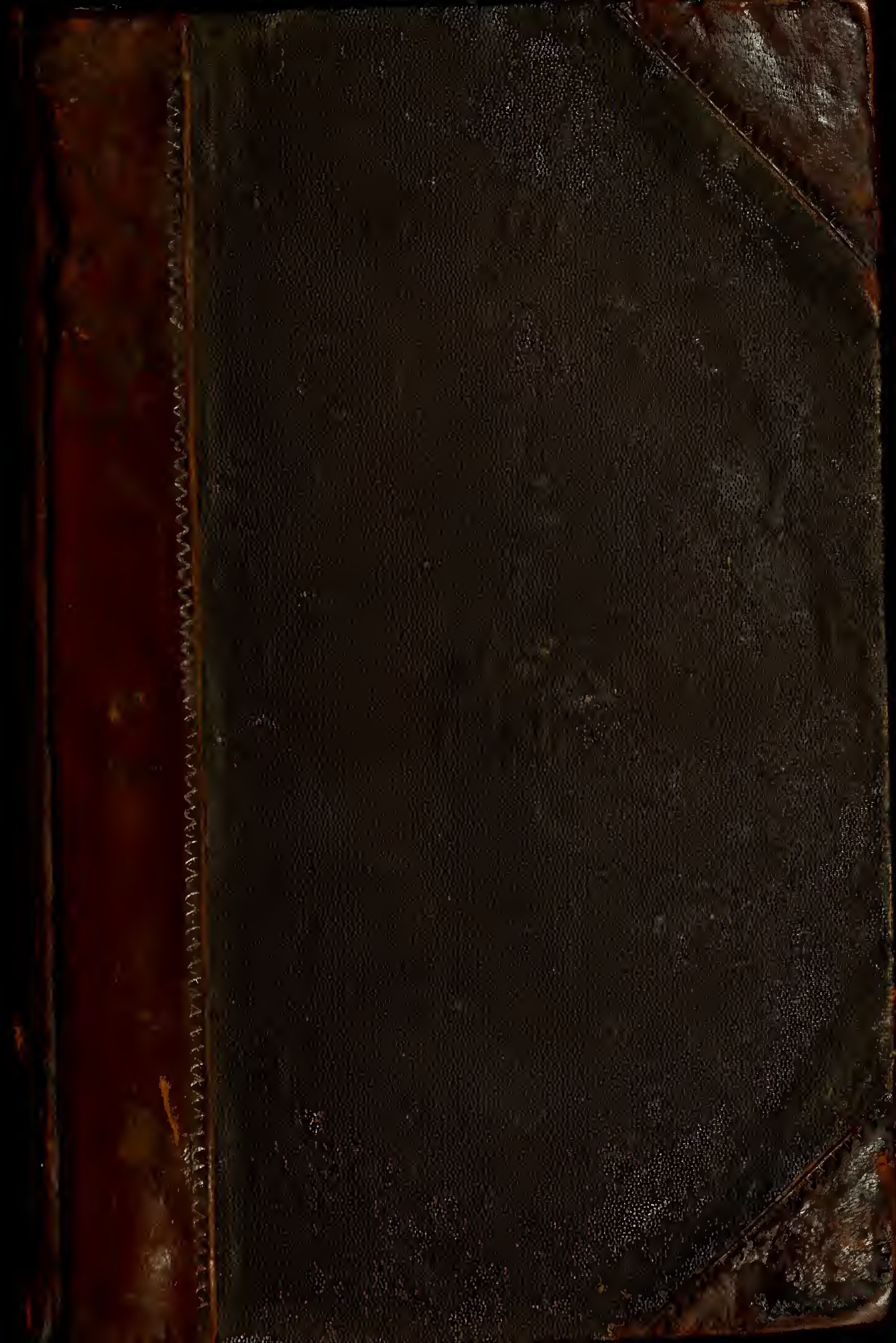
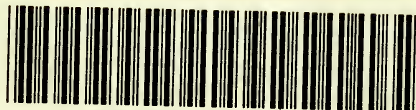



22101610066

Cost 20/-
Binding 2/9
22/9



PHARMACEUTISCHE CHEMIE

VON

F. A. FLÜCKIGER.

ERSTER THEIL.



BERLIN, 1879.

VERLAG VON RUDOLPH GAERTNER.

Das Uebersetzungs-Recht in fremde Sprachen vorbehalten.

VORWORT.

Die Auswahl der zu Heilzwecken benützten Verbindungen und Elemente erfolgt nicht nach bestimmten Regeln; wer es unternimmt, sie aufzuzählen und zu beschreiben, wird entweder möglichst alle betreffenden Stoffe berücksichtigen, welche jemals oder in einer bestimmten Zeit verwendet wurden, oder er wird sich an Schranken halten müssen, welche hauptsächlich durch nationale Anschauungen uud Gewohnheiten gezogen sind. Letzteres ist mehr der Fall in der nachfolgenden Zusammenstellung, welche demgemäss auf Vollständigkeit nicht Anspruch macht; einige der hier übergangenen Pflanzenstoffe gedenkt der Verfasser gelegentlich an anderer Stelle zu besprechen.

Nicht geringere Meinungsverschiedenheit stellt sich heraus, wenn man erörtert, in welcher Weise heutzutage die Pharmaceutische Chemie überhaupt dargestellt werden soll. Hier gehen die Ansprüche in theoretischer und practischer Richtung noch weiter auseinander, als die jetzt gerade innerhalb und ausserhalb des Kreises der Fachgenossen so lebhaft erörterten Ansichten über die Stellung der Pharmacie selbst. Im Gegensatze zur reinen Chemie hat dieselbe ihre eigenen Gesichtspuncte zu verfolgen, was ja einer Auseinandersetzung gar nicht bedarf. Diese hervorzuheben und dagegen andere Fragen in

den Hintergrund treten zu lassen, welche in der so sehr reich entwickelten sonstigen chemischen Literatur auf das beste bedacht sind, scheint mir der Pharmaceutischen Chemie zuzukommen. Viele für die reine Chemie unerhebliche Thatsachen werden in einem solchen Rahmen eine Stelle zu beanspruchen haben. Es liegt freilich in der Natur der Sache, dass sich das Gebiet eines derartigen Lehrgebäudes nicht mit Strenge nach links und nach rechts abgrenzen lässt.

Der in vorliegendem Buche unternommene Versuch will in manchen Stücken einen Mittelweg einschlagen, der hoffentlich mit Nutzen betreten wird und den Leser auch wohl dazu anregt, selbständig und nachprüfend weiter zu gehen. Hierzu bietet sich in mehrfacher Hinsicht Veranlassung. Manche leicht zu ziehende Schlussfolgerungen sind hier unausgesprochen geblieben, wie z. B. Regeln der Aufbewahrung. Was in dieser Beziehung zu beachten ist, ergibt sich aus den Einzelbeschreibungen mit innerer Nothwendigkeit. Letzteres gilt eigentlich auch rücksichtlich der Prüfung der für die pharmaceutische Praxis wichtigen Substanzen, welche jedoch trotzdem häufig grösseren Umfang angenommen und sich gleichzeitig zu einer Ergänzung des Abschnittes „Eigenschaften" gestaltet hat. Immerhin bleibt die erschöpfende Behandlung jener Aufgabe, abgesehen von der allgemein chemisch-analytischen Literatur, besonderen Werken überlassen, unter denen in erster Linie HIRSCH's gründliche „Prüfung der Arzneimittel", Berlin 1875 und die scharfsinnigen „Notizen zur Pharmacopoea Germanica" von BILTZ, Erfurt 1878, hervorragen. Beide Verfasser, wie nicht minder HAGER, in mehreren Schriften, haben besonders auch den Standpunkt des Visitators berücksichtigt.

Bei den hier abgehandelten Stoffen beanspruchen die Löslichkeitsverhätnisse besondere Aufmerksamkeit. So einfach eine

hierauf gerichtete Untersuchung auf den ersten Blick erscheint, so muss doch ausdrücklich betont werden, dass bei der Benutzung der bezüglichen Angaben umsichtige Kritik erforderlich ist. Es darf kein Hehl daraus gemacht werden, wie sehr die in den folgenden Blättern niedergelegten Angaben über Löslichkeit der erneuten Feststellung bedürftig sind.

Die Uebersicht der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen gewährt Nutzen für die Prüfung und Ausgangspuncte für merkwürdige Vergleichungen. Die betreffenden Zahlen sind in dem vorliegenden Buche bisweilen in willkürlicher Weise neben Atomzeichen gesetzt worden. Dieses darf nicht etwa zu dem Missverständnisse Anlass geben, als wären die betreffenden Verbindungen nun gerade aus den angedeuteten (in vielen Fällen gar nicht möglichen) Atomgruppen aufgebaut; eine solche Vorstellung wird schon dadurch ausgeschlossen, dass mitunter auch die gleiche Verbindung durch verschiedene Formeln ausgedrückt ist. Der Zweck jenes Verfahrens, der in besonderer Absicht gewählten Anordnung der Zahlen, wird jeweilen unschwer erkannt werden. Von solchen Gesichtspuncten aus sind die Procentzahlen oft stark abgerundet und wo möglich auch abgerundete Atomgewichte vorgezogen worden.

Nicht ohne Bedauern verzichtete ich darauf, dem Buche durch literarische Nachweise den Character und Werth eines Quellenwerkes zu geben. Der Abschnitt „Geschichte" soll jedoch einigermassen die Entwickelung der Wissenschaft hervortreten lassen und persönliche Verdienste andeuten. Für die volle Anerkennung der letztern ist ja gerade in der Chemie und Pharmacie durch die umfangreichen Jahresberichte seit Langem so vollständig gesorgt, wie kaum in einer andern Wissenschaft und der ausführlichen Geschichte der Chemie, wie der Pharmacie, sind werthvolle Werke eigens gewidmet. Zum

Zwecke vollständigerer Belehrung werden sich daher die nachstehenden knappen Angaben vermittelst jener Hülfsmittel leicht weiter verfolgen lassen. In ihrer Gesammtheit werfen sie doch schon Licht auf die allmähliche Ausbildung der wissenschaftlichen Erkenntniss in diesen Dingen.

Ich bin Herrn Dr. BURI für thätigste und einsichtigste Unterstützung in hohem Grade zu Danke verpflichtet. Ferner hatte ich mich bei der Ausarbeitung des vorliegenden Versuches einer Darstellung der Pharmaceutischen Chemie werthvoller Beiträge zu erfreuen von Seiten der Herren Director Dr. KRAUSHAAR in Mannheim, Dr. J. E DE VRIJ im Haag, H. FRITZSCHE JUN., in Firma SCHIMMEL & CO., in Leipzig.

Pharmaceutisches Institut der Universität Strassburg,
October 1878.

Der Verfasser.

ÜBERSICHT DES INHALTS.

I. THEIL.

Seite

XII. Aetherische Oele.

Seite

XIII. Gruppe der **Alcaloïde.**

II. THEIL.

Seite

XIV. Anorganische Basen und Superoxyde.

Seite

XXIV. Cadmiumsalze.

XXV. Kupfersalze.

XXVI. Silbersalze.

XXVII. Goldsalze.

XXVIII. Quecksilberverbindungen.

XXIX. Bleisalze.

Seite

XXX. Wismutsalze.

XXXI. Antimonverbindungen.

XXXII. Aluminiumsalze.

XXXIII. Eisensalze.

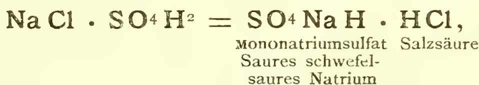
XXXIV. Anhang.

I. NICHTMETALLISCHE ELEMENTE.

§ 1. CHLOR.

Das Chlorgas wird, wo es rasch und in grösserer Menge, z. B. zum Desinficiren, in Anwendung kommen soll, durch zwei verschiedene Reactionen entwickelt als sogenannte Chlorräucherung:

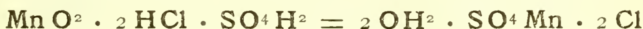
A. Fumigatio chlori fortior. Ein Gemenge von 1 Th. Braunstein und 1 Th. Kochsalz wird übergossen mit 2 Th. roher, vorher mit 1 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure. Die beiden letzteren Substanzen wirken zunächst auf einander:



$$NaCl \cdot SO^4H^2 = SO^4NaH \cdot HCl,$$

Mononatriumsulfat (Saures schwefelsaures Natrium) — Salzsäure

hierauf die daraus hervorgehende Salzsäure auf Braunstein und Schwefelsäure:



$$MnO^2 \cdot 2\,HCl \cdot SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot SO^4Mn \cdot 2\,Cl$$

Der ganze Chlorgehalt des Kochsalzes wird also frei gemacht. Diese Reactionen erfordern 2 Molecüle NaCl = 117, 3 Molecüle Schwefelsäure = 3 × 107 = 321 (3 × 98 = 294, wenn sie wasserfrei wäre) und 1 Mol. MnO^2 = 87; der Überschuss an letzterem in der obigen Vorschrift ist gerechtfertigt durch die Erwägung, dass der Braunstein gewöhnlich nicht reines Hyperoxyd ist und dass er bei seinem hohen specifischen Gewichte, ungefähr 5, verhältnissmässig wenig Oberfläche bietet. Es ist daher zweckmässig, das Mineral in kleineren Stückchen, nicht gepulvert, anzuwenden.

B. Fumigatio chlori mitior. Chlorkalk wird mit Wasser angerührt und dem Brei Essig zugesetzt, welcher das Chlor frei macht:



$$CaOCl^2 \cdot 2\,C^2H^4O^2 = OH^2 \cdot Ca\,2\,(C^2H^3O^2) \cdot 2\,Cl$$

Chlorkalk — Essigsäure — Wasser — Calciumacetat.

Das spec. Gewicht des Chlors beträgt $2{,}_{45}$ (Luft = $1{,}_{00}$, Wasserstoff = $0{,}_{0693}$), d. h. $35{,}_{5}$ mal mehr als das des Wasser-

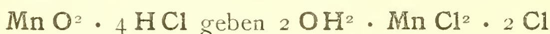
stoffes; 1 Liter Chlor wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 3,17 Gramm.

Die grünlich gelbe Farbe des Chlorgases geht mehr in gelb über, wenn dasselbe zu einer Flüssigkeit von 1,33 sp. Gew. verdichtet wird, wozu ein Druck von 4 Atmosphären bei 15° hinreicht. Flüssiges Chlor wird bei — 90° noch nicht fest und siedet schon bei — 33°. Das Chlor wirkt sehr heftig auf die meisten organischen Stoffe und auf den Organismus selbst.

Wasser von 15° vermag etwas über 2 Raumtheile Chlor aufzunehmen, bei 10° gegen 3. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt es sich mit Wasser zu gelben Octaëdern: $Cl + 5\,OH^2$, welche in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 40° haltbar sind.

Zu innerlicher Darreichung wird eine Auflösung des Gases in Wasser vorräthig gehalten.

Darstellung des Chlorwassers. Man erwärmt rohe Salzsäure gelinde mit kleinen Stückchen Braunstein, lässt das Chlor zum Zwecke der Reinigung von mitgerissener Salzsäure durch wenig Wasser streichen und dann in das damit zu sättigende Wasser gelangen, von welchem das Licht möglichst abgehalten werden muss.



$$MnO^2 \cdot 4\,HCl \text{ geben } 2\,OH^2 \cdot MnCl^2 \cdot 2\,Cl$$

Die rohe Salzsäure enthält ungefähr 33 pC HCl, das Mol. Gew. des MnO^2 ist 87; 4 Mol. HCl = 146. An 87 Braunstein werden also 3 mal 146 = 438 Säure erfordert, wenn der erstere reines Manganhyperoxyd ist, was gewöhnlich nicht der Fall sein wird (§ 183), so dass alsdann die Salzsäure entsprechend zu vermindern ist.

Es ist überhaupt zweckmässig, einen Überschuss von Braunstein zu nehmen, um eine gleichmässige Chlorentwickelung zu erhalten und das Abdunsten unzersetzter Salzsäure zu beschränken. Dieses wird am besten erreicht, wenn man nicht gepulverten Braunstein, sondern kleine Stückchen desselben in solcher Menge anwendet, dass sie von der Salzsäure nicht bedeckt werden.

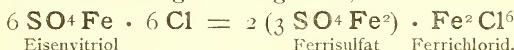
Eigenschaften. Das spec. Gewicht des Wassers erhöht sich durch Sättigung mit Chlor nur auf höchstens 1,003 bei 6°; es bietet alsdann die Farbe und den Geruch des Gases dar und schmeckt (verdünnt) herbe, nicht sauer. Lakmuspapier wird darin entfärbt.

Am Lichte zersetzt es sich allmählich: $2\,Cl \cdot OH^2 = 2\,HCl \cdot O$. Aus nicht genau schliessenden Gefässen dunstet das Chlor rasch ab; kochendes Wasser vermag kein Chlor mehr zurückzuhalten. Quecksilber, welches mit Chlorwasser

geschüttelt wird, verbindet sich rasch mit dem Chlor zu Calomel $HgCl$, während die Salzsäure, welche das Chlorwasser enthalten haben konnte, nicht auf Quecksilber wirkt; sie wird nach der Beseitigung des Chlors zunächst durch Lakmuspapier angezeigt.

Die *Aufbewahrung* des Chlorwassers muss in Gefässen geschehen, welche das Licht möglichst abhalten; trotzdem vermindert sich der Chlorgehalt durch Salzsäurebildung allmählich. — Der grossen Verbindungsfähigkeit des Chlors entsprechend, gibt es nur äusserst wenige Medicamente, welche sich zur Mischung mit Chlorwasser eignen.

Prüfung. Durch Chlor werden Eisenoxydulsalze (Ferrosalze) in Ferriverbindungen übergeführt, z. B.:



$$6\,SO^4Fe \cdot 6\,Cl = 2\,(3\,SO^4Fe^2) \cdot Fe^2Cl^6$$

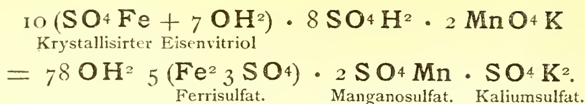
Eisenvitriol — Ferrisulfat — Ferrichlorid.

Ebenso wirkt Kaliumpermanganat, MnO^4K, bei Gegenwart von Säuren oxydirend auf Eisenoxydul, wobei die rothe Färbung der Permanganatlösung zerstört wird. Mit letzterer kann man also prüfen, ob Eisenoxydul in einer Lösung vorhanden ist und hierauf gestützt den Chlorgehalt des Chlorwassers bestimmen.

6 Mol. Eisenvitriol $= 6 \times 278 = 1668$ verlangen zur Oxydation
6 At. Chlor $= 6 \times 35{,}5 = 213$.

Nach der Gleichung $1668 : 213 \quad 3 : 0{,}385$ bedürfen 3 Theile Eisenvitriol zur Oxydation $0{,}383$ Chlor. In einem Chlorwasser, von welchem 100 Theile die Oxydation von 3 Th. Eisenvitriol bewirken, sind also $0{,}383$ Chlor mindestens enthalten. Die Pharmacopöen verlangen meist $0{,}4$ Theile.

Die Anwendung des Eisenvitriols zu diesem Zwecke setzt ein von Oxyd freies Salz voraus (§ 316). Man löst 3 Gr. desselben in 5 Gr. Wasser, setzt ebensoviel verdünnte Schwefelsäure zu und schüttelt diese Auflösung mit 100 cc. Chlorwasser. Wenn letzteres die vorgeschriebene Menge Chlor (oder mehr) enthält, so ist kein Eisenoxydulsalz mehr übrig; fügt man einen Tropfen Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat) zu, so bleibt daher die rothe Färbung der letztern. Waren aber die 100 cc. Chlorwasser zu arm an Chlor, um 3 Gr. Eisenvitriol zu oxydiren, so werden wenigstens die ersten Tropfen der einfliessenden Permanganatlösung entfärbt werden, indem ein Theil des Sauerstoffes der Uebermangansäure von Eisenoxydul aufgenommen wird und farbloses Manganoxydulsulfat entsteht:



$$10\,(SO^4Fe + 7\,OH^2) \cdot 8\,SO^4H^2 \cdot 2\,MnO^4K$$
Krystallisirter Eisenvitriol

$$= 78\,OH^2\ \ 5\,(Fe^2\,3\,SO^4) \cdot 2\,SO^4Mn \cdot SO^4K^2.$$
Ferrisulfat. Manganosulfat. Kaliumsulfat.

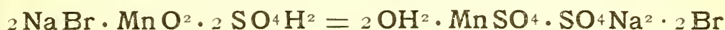
Geschichte. Durch Zersetzung der Salzsäure vermittelst Braunstein erhielt SCHEELE 1774 zuerst das Chlor und bezeichnete es als dephlogistisirte Salzsäure. BERTHOLLET (1785) nahm darin Sauerstoff an und nannte es acide oxymuriatique. DAVY stellte 1810 die elementare Natur des Chlors fest und gab ihm seiner Farbe wegen diesen Namen (*χλωρος*: grün).

§ 2. BROM.

Vorkommen. Darstellung. Im Meerwasser kommt Bromnatrium in geringer Menge vor, reichlicher in manchen Mineralquellen und durch Concentration von Meerwasser oder Salzsolen entstehen noch weit reichhaltigere Mutterlaugen. So enthält infolge der natürlichen Verdunstung zum Beispiel das Wasser des Todten Meeres in Palästina im Liter bis 7 Gr. Brom und aus demselben Grunde sind Steinsalzlager, wie diejenigen von Stassfurt, verhältnissmässig reich an Bromnatrium. Bei der in der Natur vor sich gehenden wie auch bei der künstlichen Concentration der Salzlösungen erfolgt die Abscheidung des Chlornatriums früher, da es zur Lösung $2{,}_7$ Theilen Wasser bedarf, während das Bromnatrium sich in $1{,}_3$ Theile schon löst. Letzteres, sowie das noch reichlicher lösliche Brommagnesium, begleitet von entsprechenden Mengen Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium, müssen sich daher in den Mutterlaugen („Bittern" der Americaner) anhäufen. Man kann diese dahin bringen, dass sie $^1/_3$ bis $^1/_2$ pC Brom enthalten, worauf sie mit Braunsteinstückchen und Chlorwasserstoffsäure der Destillation aus würfelförmigen Steinkufen unterworfen werden, welche durch Wasserdampf geheizt sind. Das Brom wird durch das Chlor in Freiheit gesetzt und bei richtigem Verhältnisse der Gemengtheile geht anfangs nur Brom über; später mischt sich Chlor bei und zuletzt tritt reines Chlor auf, so dass sich bei gutem Gange der Arbeit Brom auffangen lässt, das nur wenig Chlor enthält. Man verdichtet es in thönernen Kühlröhren, welche nur mässig erkältet sind, so dass daraus bromhaltiges Chlor abdunstet, welches man durch Auflösungen von Bromkalium oder Bromeisen streichen lässt, worauf aus letzteren nur reines Brom weggeführt wird. Das zuerst verdichtete rohe Brom wird aus Glasretorten rectificirt, wobei namentlich auch organische Verbindungen, welche gewöhnlich auftreten, zurück-

gehalten werden können, da sie schwerer flüchtig zu sein pflegen als das Brom selbst.

Kommt es darauf an, vollkommen reines Brom zu gewinnen, so wird es in Natronlauge aufgefangen und dadurch ein Gemenge von Bromnatrium und Natriumbromat erhalten; letzteres zerfällt beim Glühen in Sauerstoff und Bromür: $NaBrO^3$ gibt 3 O und $NaBr$; organische Stoffe werden hierbei zerstört. Aus dem reinen Bromnatrium kann das Brom schliesslich vermittelst Braunstein und Schwefelsäure frei gemacht werden:



$$2\,NaBr \cdot MnO^2 \cdot 2\,SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot MnSO^4 \cdot SO^4Na^2 \cdot 2\,Br$$

Chlorgehalt lässt sich durch Schütteln des Broms mit etwas Bromkalium beseitigen.

Um das Brom leichter transportfähig zu machen, bringt man es mit Eisen und Wasser zusammen; die nur wenig grünlich gefärbte Auflösung von $FeBr^2$ ist, bis zu 70 pC Bromgehalt eingedampft, sogar in Holzgefässen leicht zu versenden. Mit Schwefelsäure und Braunstein lässt sich daraus das Brom frei machen oder man kann aus dem Eisenbromür Bromkalium darstellen.

Production. Die grösste Menge Brom wurde ungefähr seit 1870 in den Salinen des Ohiobeckens und des Kanawha, besonders in Parkersburg, Mason city und Pomeroy, nördlich von der Mündung des Kanawha in den Ohio, gewonnen, weniger am Monongahela und Alleghany in West-Pennsylvanien. 1873 kamen über 170 000 Pfund Brom aus allen diesen Bezirken in den Handel, 1876 nur 50 000 Pfund. Man nimmt dort an, dafs es möglich wäre, Tag für Tag 1000 bis 3000 Pfund Brom darzustellen.

Gegenwärtig liefern die Solenabfälle von Stassfurt grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich das Brom des europäischen Marktes, bis 50 000 kg jährlich.

Eigenschaften. Brom ist dünnflüssig, von dunkelrothbrauner Farbe und $2{,}_{99}$ spec. Gew. bei 15°. Gegen — 24° erstarrt es unter beträchtlicher Ausdehnung zur spröden dem Jod ähnlichen Masse; wasserhaltiges Brom gefriert schon bei — 7°. Das Brom siedet bei $58°{,}_6$ und verdampft auch rasch bei jeder niedrigern Temperatur. Das spec. Gewicht des gelbrothen Dampfes ist $5{,}_{54}$, d. h. 80 mal höher als das des Wasserstoffes. In Betreff des Geruches, Geschmackes und der zerstörenden Wirkung auf organische Stoffe ist das Brom dem Chlor ähnlich, doch wirkt letzteres energischer.

Das Brom löst sich in 33 Th. Wasser zu einer rothgel-

ben Flüssigkeit, worin sich im Sonnenlichte nach und nach HBr bildet; bei 0° entstehen rothe reguläre Octaëder $Br + 5\,OH^2$. Aus dem Bromwasser verdampft das Brom an der Luft sehr bald.

Das Brom ist mischbar mit Aether, Alcohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch reichlich löslich in concentrirter Bromwasserstoffsäure; es löst ohne Erhitzung nahezu die Hälfte seines Gewichtes an Schwefel auf, wobei sich eine Verbindung nicht bildet. Mit Schwefligsäure-Anhydrid liefert Brom im Sonnenlichte weisse Krystalle: $Br^2\,SO^2$, welche mit (wenig) Wasser in Schwefelsäure-Anhydrid und Bromwasserstoffsäure zerfallen: $Br^2\,SO^2 \cdot OH^2 = SO^3 \cdot 2\,HBr$.

Prüfung. Chlor lässt sich im Brom auffinden, indem man es mit Eisen und Wasser zusammenbringt und die concentrirte Lösung mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterwirft, wie bei Bromkalium erwähnt.

Da das Chlor mit dem Brom eine in Wasser lösliche Verbindung liefert, so kann man ersteres durch Schütteln des Broms mit Wasser gröstentheils in dieses überführen. Man hebt die aufschwimmende wässerige Schicht ab, wiederholt diese Behandlung nochmals und mischt die braungelbe Flüssigkeit mit Barytwasser oder löst krystallisirtes Baryumhydroxyd bis zur Entfärbung darin auf. Es scheidet sich Baryumbromat aus, welches man abfiltrirt; die Auflösung wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus Brombaryum, bromsaurem Baryum und, sofern Chlor zugegen, aus den entsprechenden Chlorverbindungen. Man kocht ihn wiederholt mit absolutem Alcohol aus, wodurch das Brombaryum beseitigt wird, mischt den Rückstand (a) mit etwas Stärkemehl und glüht gelinde, um das Bromat und Chlorat in Bromür und Chlorür zu verwandeln, worauf man nochmals mit Weingeist auszieht. Das jetzt bleibende Salz (b) kann nur Chlorbaryum sein; man löst es in Wasser, überzeugt sich, dass einerseits Brom und Jod darin fehlen, Silbernitrat jedoch einen reichlichen Niederschlag gibt, welcher in Ammoniumcarbonat, nicht in Salpetersäure leicht löslich ist. Auch kann das Chlorbaryum (b), oder schon das Gemenge (a) mit Kaliumchromat und Schwefelsäure destillirt werden, um $Cr\,O^2\,Cl^2$ zu erhalten.

Jod wird nachgewiesen, indem man das Brom in Wasser gelöst mit Eisenfeile oder Zinkpulver zusammenbringt, filtrirt, Stärkekleister beifügt und nun allmählich etwas verdünntes Bromwasser zutröpfelt, indem man das Reagensrohr sanft hin und her neigt. Jod würde, durch das Brom in Freiheit gesetzt, die Stärke blau färben, sofern man einen Überschuss an Brom

vermeidet. Wird das zu prüfende Brom in Wasser gelöst, so erzeugt äusserst verdünntes Ammoniak bei Gegenwart von Jod einen grünschwarzen Niederschlag von Jodstickstoff; nach Zusatz von concentrirtem Ammoniak enthält die Flüssigkeit neben Bromammonium alsdann auch Jodammonium. Aus letzterem wird durch einige Tropfen Eisenchlorid Jod abgeschieden und durch Schütteln mit Chloroform erkannt, indem es mit violettrother Farbe in letzteres übergeht. Bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen wird nicht leicht Jod in Brom vorkommen.

In Stassfurt und wie es scheint auch in dem Ohiobecken in America fehlt das Jod merkwürdigerweise in den Mutterlaugen, welche auf Brom verarbeitet werden, und ist dort überhaupt, wenigstens in Stassfurt, noch nicht getroffen worden

Manche Verunreinigungen mit *organischen Stoffen*, z. B. Bromoform, geben sich zu erkennen, wenn man das Brom mit gleich viel Zinkfeile und 100 Th. Wasser schüttelt. Das Filtrat muss farblos und geruchlos sein, wenn das Brom rein war.

Geschichte. Im Verlaufe von Untersuchungen, welche BALARD, damals Assistent an der Ecole de Pharmacie in Montpellier, ausführte um die Mutterlaugen des Seesalzes nutzbar zu machen, sättigte er eine derartige Flüssigkeit mit Chlor, schüttelte sie mit Aether und erkannte (1826), dass letzterer die braune Färbung, die er hierbei annahm, einem neuen Körper verdanke. Eine Commission der Pariser Academie benannte das neue Element nach dem griechischen Worte βρῶμος, Gestank. (Zweideutig, da βρῶμα Nahrungsmittel heisst!)

Die anfangs sehr untergeordnete Bromproduction hob sich erst seit der Ausbeutung der Stassfurter Mutterlaugen von 1865 an und nach der kurze Zeit darauf erfolgten Entdeckung des Broms in Nordamerica.

§ 3. JOD.

Vorkommen. Im Wasser der offenen Oceane findet sich das Jod wahrscheinlich als jodsaures Natrium, beträgt aber durchschnittlich so wenig, dass 300 000 Th. Meereswasser höchstens etwa 1 Th. Jod enthalten, während das Brom ungefähr hundertmal reichlicher vorhanden ist. Merkwürdigerweise eignen sich aber die grossen Meeresalgen oder Tange bei weitem mehr Jod als Brom an, am meisten wohl *Laminaria Cloustoni* Edmonston, L. *flexicaulis* Le Jolis (früher unter dem Namen *Laminaria digitata* Lamouroux zusammengefasst) und *Laminaria saccharina.* 1000 Th. dieser Tange enthalten in trocke-

nem Zustande $2{,}8$ bis $4{,}5$ Th. Jod. *Fucus nodosus* L und *Fucus serratus* L, schon weniger ansehnlich, bieten nur noch $0{,}5$ bis $0{,}8$ Th. Jod in 1000 Th. Diese Tange heissen in Schottland und Irland ausschliefslich Kelp und dienen allein zur Jodfabrikation, da die kleinen Arten zu geringhaltig sind. An den nordfranzösischen Küsten werden erstere als Goëmon bezeichnet. Unter Varec, ursprünglich wie das deutsche Wort Wrack, von der See an das Land geworfene Trümmer aller Art bedeutend, versteht man dort die von der Brandung an die Küste getriebenen Tange, indessen führt jetzt gewöhnlich die Asche der grossen Meeresalgen die Namen Kelp und Varec.

Jodüre sind in geringer Menge auch verbreitet in Mineralwassern, in Salzsolen, in Salzablagerungen des Meereswassers, wie z. B. im Steinsalze; der Chilisalpeter enthält Natriumjodat. Dass manchen Steinsalzlagern, so z. B. demjenigen von Stassfurt, das Jod fehlt, erklärt sich vermuthlich dadurch, dass die Thätigkeit der Tange bei der Bildung derselben ausgeschlossen war.

Gewinnung. Zur Darstellung des Jods wählt man vorzugsweise die vom Meere selbst an das Land geworfenen Tange, da sie sich reicher an Jod und auch an Kalisalzen erweisen als die geschnittenen. Diese Industrie hat sich daher nur auf der schottischen (und irischen) Westküste und bei Brest und Cherbourg entwickelt, wo häufige Stürme sich grosser Mengen der Algen bemächtigen.

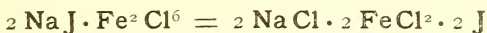
Sie werden in der rohesten Weise verkohlt oder verbrannt, wobei ein guter Theil des Jods verloren geht und die fest zusammengesickerte Asche nicht leicht über $^1/_2$ pC Jod enthält. Dieselbe wird mit heissem Wasser ausgezogen und die Lauge concentrirt, so dass durch Abdampfen und aufeinander folgende Krystallisationen die in grösserer Menge vorhandenen Salze sich abscheiden. Jodnatrium oder Jodkalium, durch das Glühen aus dem Jodsäuresalz entstanden, bleibt in Lösung und häuft sich immer mehr in der Mutterlauge an. Man vermischt dieselbe schliesslich mit $^1/_7$ concentrirter Schwefelsäure, bringt sie mit Braunstein in eine eiserne Blase, die mit bleiernem Deckel und einem bleiernen Ableitungsrohr versehen ist, und sublimirt das Jod in Steingutgefässe, indem es durch den Braunstein in gleicher Art in Freiheit gesetzt wird, wie das Chlor (§ 1 p. 1).

Das Jod wird aus steinernen Retorten umsublimirt, welche durch ein Sandbad erwärmt werden.

Weiterhin lässt sich aus dem Kelp auch etwas Brom ge-

winnen, was jedoch gegenwärtig in Schottland nicht mehr lohnend ist.

Statt des Braunsteins und der Schwefelsäure dient auch wohl Eisenchlorid:



$$2\,NaJ \cdot Fe^2Cl^6 = 2\,NaCl \cdot \underset{\text{Eisenchlorür.}}{2\,FeCl^2} \cdot 2\,J$$

Das Eisenchlorür kann durch Einleiten von Chlor wieder in Chlorid verwandelt und aufs neue benutzt werden.

In Peru und Bolivia wird aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters das Jod durch Chlor oder durch salpetrige Säure freigemacht; letztere erhält man an Ort und Stelle durch Glühen des Salpeters mit Kohle:



$$2\,NO^2H \cdot NaJ = OH^2 \cdot \underset{\text{Stickoxyd}}{NO} \cdot \underset{\text{Natriumnitrit}}{NO^2Na} \cdot J$$

Um die Bildung von Chlorjod zu verhindern, muss die Flüssigkeit durch Zusatz von Natriumcarbonat, welches man beim Glühen des Salpeters mit Kohle erhält stets wieder neutralisirt werden. Das im Chilisalpeter enthaltene jodsaure Natrium geht vermuthlich schon während des Auskochens durch die Berührung mit dem Eisen der Auslaugekessel (siehe Natriumnitrat) in Jodnatrium über.

Aus den gleichen Mutterlaugen kann auch das Jod vermittelst Kupfervitriol und Eisenvitriol als Kupferjodür gefällt (siehe bei Jodkalium) und durch Glühen mit Braunstein das Jod abgeschieden werden:



$$Cu^2J^2 \cdot 3\,MnO^2 = 2\,CuO \cdot \underset{\text{Manganoxyduloxyd.}}{Mn^3O^4} \cdot 2\,J$$

Letzteres geschieht an Ort und Stelle in Peru und Bolivia oder erst in Europa.

Die Fabrikation des Jods ist in Europa auf einige wenige Fabriken in Glasgow, Brest und Cherbourg beschränkt, welche oftmals grosse Preisänderungen durchzusetzen im Stande sind. 1861 kostete das Kilogramm Jod 15 Mark, 1872 aber 72 Mark. Glasgow liefert jährlich 50 000 bis 60 000 Kilogr., Nordfrankreich 80 000; von den bei Natriumnitrat genannten Sitzen dieser Industrie werden in letzter Zeit jährlich 300 000 Kilogr. Jod auf den Markt gebracht, eine Ausbeute, welche leicht verdreifacht werden könnte.

Eigenschaften. Das Jod sublimirt in grauschwarzen glänzenden Octaëdern des rhombischen Systems, welche mit einem basischen Pinakoid und einem Prisma so verbunden sind, dass infolge des Vorherrschens des erstern die Krystalle Tafelform erhalten. Das spec. Gew. ist $4{,}_{948}$ bei 17°; Schmelzpunkt 114°,

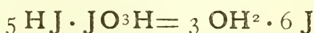
Siedepunkt über 200°. Geruch und Geschmack des Jods erinnern an Chlor. Fein vertheiltes Jod ist schwarz, der mässig erhitzte Dampf violett, bei der höchsten in Glas erreichbaren Temperatur blau.

Das Jod löst sich in Flüssigkeiten mit verschiedener Farbe auf; mit Wasser, Aether, Weingeist, Jodkaliumlösung, Antimonchlorür, ätherischen Oelen giebt es *braune*, mit reinem krystallisirbarem Benzol, Toluol, Eisessig *himbeerrothe* Lösungen. Petroleum, Petroleumäther, Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform nehmen das Jod mit schön *violetter* Farbe auf. Die prachtvoll gefärbte Auflösung in Schwefelkohlenstoff wird bei monatelangem Stehen im Sonnenschein schwärzlich missfarbig.

Der Joddampf wiegt $8_{,75}$, d. h. 127 mal mehr als der Wasserstoff.

Mit Wasser bildet das Jod eine braune Lösung, welche nach einer Woche, wenn fleissig umgeschüttelt wurde, in 4 500 Theilen 1 Th. Jod enthält. Lässt man die Flüssigkeit 6 Monate lang mit viel überschüssigem Jod unter häufigem Schütteln im Dunkeln, so nimmt der Gehalt der Auflösung nur wenig zu; in 4 200 Th. derselben findet man dann 1 Th. Jod. Wird der gleiche Versuch so ausgeführt, dass die Flasche möglichst viel im Sonnenschein steht, so enthalten 4000 Th. der Lösung 1 Th. Jod. Lässt man aus dieser letzteren in offener Schale bei 60° bis 80° das Jod abdunsten, so zeigt die Flüssigkeit schwach saure Reaction.

Die etwas reichlichere allmähliche Auflösung des Jods ist begleitet von der Bildung geringer Mengen Jodwasserstoff und Jodsäure. Doch überschreiten diese Reactionen gewisse Grenzen nicht, welche dadurch gezogen zu sein scheinen, dass die beiden genannten Säuren sich gegenseitig zersetzen:



$$5\,HJ \cdot JO^3H = 3\,OH^2 \cdot 6\,J$$

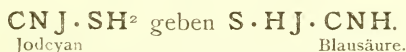
Dampft man einige Liter Jodwasser ein, so erhält man einen sehr geringen Rückstand von Jodsäure. Gesättigtes Jodwasser besitzt einen äusserst geringen Geschmack, ist ohne saure Reaction und wird im Sonnenscheine selbst nach Monaten nur wenig blasser; erhitzt man es in geschlossenem Glasrohre auf 100°, so tritt erst nach 8 Tagen Entfärbung ein. Betrachtet man Jodwasser in hinreichend dicker Schicht durch das Spectroscop, so zeigt sich violett und blau ausgelöscht. Die wässerige braune Jodlösung wird auf Zusatz von Salzsäure, Salmiak, Natriumacetat, Jodnatrium, Jodkalium und mancher anderer reichlich löslicher Salze gelb, nicht durch Salpetersäure; eine geringe Menge Sublimat, Quecksilberoxydulnitrat oder Quecksilberoxyd (siehe die-

ses) entfärbt das Jodwasser unter Bildung von Jodwasserstoff und Jodsäure, welche sich zum Theil gegenseitig zersetzen, zum Theil mit dem Quecksilber verbinden. Trotzdem enthält die Flüssigkeit nach einiger Zeit Spuren von Jodsäure, die sich in der bei Quecksilberoxyd angegebenen Art nachweisen lassen. — Wässerige oder weingeistige Lösungen mehrerer Salze vermögen mehr Jod aufzunehmen, als Wasser und Weingeist allein.

Prüfung. Das Jod muss trocken und vollkommen löslich sein in 10 Th. Weingeist von $0{,}_{834}$ sp. G.; es löst sich farblos in Aetznatron nnd Aetzkali (vergl. Kalium jodatum) mit brauner Farbe in gesättigter wässeriger Jodkaliumauflösung.

Mit Wasser und überschüssigem Eisen zusammengebracht, muss das Jod eine grünliche Auflösung von $Fe\,J^2$ liefern; da hierbei 2 At. Jod = 254 auf 1 At. Eisen = 56 kommen, so ermöglicht die Wägung des zurückgebliebenen Eisens eine ungefähre Bestimmung des Jods.

Beim Einäschern der Tange kann der in Form von Proteïn darin enthaltene Stickstoff Cyan bilden und dieses sich mit Jod zu Jodcyan $C\,N\,J$ verbinden, welches sehr leicht in weissen Nadeln sublimirt, die sich dem Jod beimengen können. Das in Wasser leicht lösliche sehr giftige Jodcyan lässt sich mit wenig Wasser dem Jod entziehen und durch Schwefelwasserstoff erkennen:



$$\underset{\text{Jodcyan}}{CNJ} \cdot SH^2 \text{ geben } S \cdot HJ \cdot \underset{\text{Blausäure.}}{CNH.}$$

Die Auflösung des Jodcyans ist schwach bräunlich gefärbt, da sie etwas Jod enthält, und ohne Wirkung auf Lakmuspapier; setzt man ihr ein wenig Schwefelwasserstoffwasser zu, so wird sie dunkelbraun, bei mehr Schwefelwasserstoff weiss durch den ausgeschiedenen Schwefel und sauer durch durch die Jodwasserstoffsäure. Lakmuspapier wird nunmehr durch die Flüssigkeit bleibend geröthet; überschüssiger Schwefelwasserstoff allein bewirkt nur vorübergehende Röthung. In dem Gemisch von Jodcyan und Schwefelwasserstoff ist die Blausäure nachzuweisen, indem man ihm eine verdünnte Auflösung von Eisenvitriol, eine Spur Eisenchlorid und hierauf Aetznatron zusetzt. Nach Übersättigung mit Salzsäure zeigt sich in kurzem ein Niederschlag von Berlinerblau, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war.

Die quantitative Bestimmung des Jods führt man aus durch Auflösung desselben in schwefeliger Säure:



$$2\,J \cdot SO^2 \cdot 2\,OH^2 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO^4H^2} \cdot \underset{\text{Jodwasserstoffsäure.}}{2\,HJ.}$$

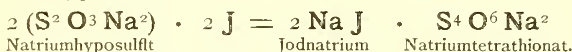
Die nachher mit Ammoniak stark übersättigte Flüssigkeit

wird mit salpetersaurem Silber versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht: $2\,HJ \cdot 2\,NO^3Ag = 2\,NO^3H \cdot 2\,AgJ$. — $2\,J = 254$ müssen also liefern $2\,AgJ = 470$. Das ammoniakalische Filtrat würde beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber geben, wenn Chlor vorhanden gewesen.

Tinctura jodi.

Auflösung von Jod in 10 Theilen von $0{,}83$ sp. G. Weingeist. 8 Theile Weingeist würden bei Mitteltemperatur genügen; der Überschuss ist zweckmässig, um jedenfalls das Jod in Lösung zu behalten.

Die dunkelbraune Tinctur kann vermittelst schwefeliger Säure auf ihren Jodgehalt geprüft werden, oder nach § 220 mit Natriumhyposulfit:


$$2\,(S^2O^3Na^2) \cdot 2\,J = 2\,NaJ \cdot S^4O^6Na^2$$
Natriumhyposulflt — Jodnatrium — Natriumtetrathionat.

Die aus dieser Reaction hervorgehende farblose Lösung (nach Zusatz von Ammoniak und Weingeist) ist in der sogenannten *Tinctura jodi decolorata* enthalten.

Die bezüglichen Vorschriften lassen jedoch nicht ein Molecül Natriumhyposulfit (Natriumthiosulfat) $SO^3SNa^2 + 5\,OH^2 = 248$ auf 1 Atom Jod $= 127$ wirken, sondern gleiche Gewichtstheile; nach obiger Gleichung kann dann nur die Hälfte des Jods mit dem Natriumthiosulfat in Reaction treten.

Die andere Hälfte wirkt auf das weingeistige Ammoniak und bildet damit schwarze Niederschläge von HNJ^2, Dijodamin, und NJ^3, Jodstickstoff, auch wohl $NH^3 + NJ^3$. Diese Verbindungen sind wenig beständig und können durch ihre Zersetzung in trocknem Zustande gefährliche Explosionen veranlassen. Unter Wasser liefern sie sehr bald NH^4J, Jodammonium, welches abgeschiedenes Jod in Lösung erhält, und JO^3NH^4, Ammoniumjodat. Da tetrathionsaures Natrium in Weingeist nicht löslich ist, so wird die fertige Tinctur im wesentlichen aus Jodnatrium und Jodammonium bestehen.

Geschichte. COURTOIS nahm 1812 wahr, dass in den Varec-Mutterlaugen auf Zusatz von Schwefelsäure ein glänzend schwarzes Pulver niedergeschlagen werde, welches in der Wärme einen prächtig violetten Dampf bildete und sich in der Kälte zu Krystallblättchen verdichtete, welche COURTOIS mit Bleiglanz verglich. Er machte DESORMES und CLEMENT mit seiner Entdeckung bekannt und diese Chemiker theilten am 29. November 1813 dem Institut von Frankreich als Resultat ihrer Untersuchung die erste Characteristik des Jods mit, welche

sogleich durch GAY-LUSSAC, sowie durch HUMPHRY DAVY vervollständigt wurde. Der Name Jod wurde, (von dem griechischen ἰώδης, veilchenfarbig, abgeleitet) durch GAY-LUSSAC in Vorschlag gebracht. Der Genfer Arzt COINDET führte die Jodtinctur und das Jodkalium 1820—1821, zunächst gegen Kropf, in die medicinische Praxis ein. Bis dahin waren verkohlte Meeresalgen und Badeschwämme zu jenem Zwecke gebraucht worden; STRAUB in Bern hatte 1819 die Vermuthung ausgesprochen, dass sie ihre Wirksamkeit dem Jod verdanken möchten. Die fabrikmässige Gewinnung des Jods wurde 1841 zuerst in Glasgow in Angriff genommen, 1854 gab es dort viele kleine Fabriken, 1877 nur noch 3 grosse.

§ 4. SCHWEFEL.

Vorkommen. Der Schwefel ist eines der wenigen in elementarem Zustande in der Natur vorhandenen Nichtmetalle. Besonders reichlich findet er sich in Gegenden, welche in früheren geologischen Zeiträumen oder in der Gegenwart Schauplatz vulcanischer Thätigkeit sind oder waren. Letztere ist sehr gewöhnlich begleitet von Gasströmen, welche schwefelige Säure oder Schwefelwasserstoff enthalten und manche Schwefelablagerungen mögen durch Einwirkung jener beiden Gase auf einander entstanden sein:



$$SO^2 \cdot 2\,SH^2 \text{ geben } 2\,OH^2 \text{ und } 3\,S.$$

In Schwefelverbindungen sind grosse Mengen Schwefel aufgehäuft, so im Pyrit $Fe\,S^2$, welcher 53 pC Schwefel enthält, und in andern Kiesen, ferner im Anhydrit, Gyps und Schwerpat. Weniger beträchtlich sind die in Mineralquellen und in der organischen Natur vorhandenen Mengen Schwefel.

In den Rückständen der Sodafabrikation ist eine zwar verhältnissmässig nicht sehr grosse Menge Schwefel enthalten, die aber bei dem riesigen Umfange der Sodaproduction doch ins Gewicht fällt, so dass man begonnen hat, diesen Schwefel wieder nutzbar zu machen, zu „regeneriren“.

Auch verschiedene andere Industriezweige nehmen mehr und mehr auf Erhaltung oder Wiederabscheidung des Schwefels Bedacht.

Die grössten Massen Schwefel besitzt Sicilien in zahlreichen wenig zusammenhängenden Lagerstätten, welche in weiches gypshaltiges Süsswassergestein, „Briscale“, aus der Tertiärzeit eingebettet sind, ganz besonders in der Gegend von Girgenti, Catania, Licata. Auch die Romagna, Californien und die vulcanischen Gegenden der ostmexicanischen Cordilleren liefern

etwas Schwefel, weitaus am meisten, nämlich ungefähr 200 bis 300 Mill. kg jährlich, führt aber Sicilien aus.

Gewinnung. Der Schwefelgehalt des bauwürdigen sicilianischen Briscale schwankt zwischen 20 und 40 pC; unter den 300 im Betriebe stehenden Gruben sind nur 50 von grösserer Bedeutung und mit Maschinen versehen, die übrigen werden bei einer Tiefe, die in der Regel 100 m nicht überschreitet, in rohester Weise bearbeitet. Die Erze werden in runden Vertiefungen in einem aus Gyps gebauten gewölbeartigen Ofen, „Calcarone“, ausgeschmolzen, indem man denselben an einem Abhange anlegt, so dass der Boden des Calcarone durch starke Neigung das Abfliessen des Schwefels ermöglicht. Als Brennmaterial dient hauptsächlich der Schwefel selbst, wobei die durch Verbrennung eines Theiles desselben entwickelte Wärme zur Ausschmelzung von 4 Theilen genügen sollte. In Wirklichkeit geht aber weit mehr Schwefel durch Verdampfung verloren, besonders wenn die Erze nicht trocken in die Calcaroni gelangen. Der flüssige Schwefel, Olio, wird abgelassen, indem man den Gypsmantel mit dem Spiedo, einem zugespitzten Eisenstabe, da und dort durchsticht, und in feucht gehaltenen pyramidenförmigen Gefässen (gavite) aus Pappelholz aufgefangen.

Die Reinigung des Rohschwefels geschieht fast nur in Marseille durch Destillation desselben aus eisernen Retorten. Man stellt dort *Stangenschwefel* und sublimirten Schwefel, *Schwefelblumen*, dar. Letztere bilden sich, wenn Schwefeldampf in einen weiten aus Backsteinen gebauten Raum geführt wird, dessen Temperatur unterhalb 110° bleibt. Die Stangen erhält man durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne befeuchtete Formen.

Eigenschaften. Der feste Schwefel zeigt sich entweder 1) *amorph* oder krystallisirt, und zwar 2) in Formen des *rhombischen* Krystallsystems, oder 3) in solchen des *monoklinischen* Systems. Ferner ist der Schwefel fähig, nach der Schmelzung längere Zeit in gewöhnlicher Temperatur in weichem, fadenziehendem Zustande zu verharren; in dieser Modification ist er entweder 4) unter Temperaturerniedrigung *löslich* in Schwefelkohlenstoff oder 5) in demselben nicht löslich. In der Natur oder aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt erweist sich der Schwefel als der Modification 2. angehörig, in welche die andern allmählich zurückzugehen geneigt sind. Das specifische Gewicht dieser beständigsten Form des Schwefels ist nahezu 2, das der andern etwas geringer. Bei den allerniedrigsten Temperaturen, z. B. — 50°, scheint der Schwefel seine Farbe einzubüssen, und umgekehrt wird er bei der Schmelzung und Verdampfung dunkler.

Amorpher Schwefel wird durch Zersetzung von in Wasser gelösten Schwefelmetallen erhalten; er ist ebenfalls durch blasse Farbe auffallend. *Monoklinischer* Schwefel lässt sich erhalten, wenn der rhombische während einiger Zeit auf 100° bis 114° erwärmt oder geschmolzen und langsam abgekühlt wird. Aus siedenden Lösungen in Alcohol, Benzol, Terpenthinöl oder Schwefelammonium rasch auskrystallisirender Schwefel nimmt monoklinische Formen an; ebenso wenn zu übersättigten Lösungen von Schwefel in Benzol oder Toluol monoklinische Schwefelkrystalle gebracht werden. Rhombische Krystalle veranlassen Ausscheidung von rhombischen Krystallen.

Das specifische Gewicht der monoklinischen Schwefelmodification ist $1,_{96}$; sie geht unter Temperaturerhöhung in die rhombische Form über.

Der Schwefel schmilzt bei 115° zu einer durchsichtigen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, welche bei 220° bis 250° sehr dickflüssig und fast undurchsichtig, bei 300° tief braunroth wird. Bevor er den Siedepunkt, 448°, völlig erreicht, wird er wieder etwas beweglicher, aber nicht so dünnflüssig, wie bei etwa 120°. Giesst man diesen hoch erhitzten Schwefel in kaltes Wasser, so bleibt er tagelang *weich* und elastisch und ist zu etwa einem Drittel in die Modification 5. übergegangen, welche durch *Schwefelkohlenstoff nicht aufgelöst* wird.

Der rothgelbe Dampf des Schwefels besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch. Bei ungefähr 500° wiegt 1 Volum desselben 96 mal soviel als 1 Volum Wasserstoff, bei 800° aber zerfällt dieses Dampfmolecül; denn bei dieser Temperatur wiegt 1 Vol. Schwefeldampf nur noch 32 mal mehr als 1 Vol. Wasserstoff.

Gewöhnlicher rhombischer Schwefel löst sich bei mittlerer Temperatur in 3 Th. Schwefelkohlenstoff; beim Siedepunkte des letztern genügen $1^1/_2$ Th. desselben. Längere Zeit in geschlossener Röhre dem Sonnenlichte ausgesetzte Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff lässt allmählich einen Theil des Schwefels in die Modification 5. übergehen.

§ 5. SUBLIMIRTER SCHWEFEL.

Der rasch abgekühlte Dampf schlägt sich zunächst in der Modification 5. nieder, geht aber, indem er krystallinisch wird, sehr bald, doch nicht vollständig in die Form 2. über. Ausser dem erstern, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheile enthält der sublimirte Schwefel immer Spuren von Kohle, Schwefelsäure und einer der Polythionsäuren, vermuthlich Thioschwefelsäure. Die Kohle setzt sich ab, wenn Schwefelblumen (Sulfur

sublimatum) in geschlossenem Rohre in heissem Ammoniak gelöst werden. Die muthmassliche Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure) lässt sich durch Wasser oder sehr verdünntes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ausziehen.

Prüfung. Selen und Arsen, welche in der Natur den Schwefel oft begleiten, werden durch die oben geschilderte Gewinnungsart desselben nicht immer beseitigt.

Selen siedet erst bei nahezu 700° und auch die Verbindungen von Selen und Schwefel sind schwer flüchtig, so dass selenhaltige Schwefelblumen nicht leicht vorkommen. Aus solchen wäre das Selen vermittelst neutraler gesättigter Auflösung von schwefligsaurem Kali auszuziehen; das Filtrat enthält dann $S O^3 Se K^2$, Selenosulfat, und lässt auf Zusatz von Säuren alles Selen als rothe Flocken fallen. Nach dem Trocknen erhitzt, gibt das Selen dunkelgelben nach Rettig riechenden Dampf, der bei Luftzutritt farblose lange Krystallnadeln von Selenigsäure-Anhydrid $Se O^2$ liefert.

Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefel, löst aber reichlich Schwefelarsen, welches aus dem Filtrate durch Abdampfen gewonnen und weiterhin nachgewiesen werden kann. Auch arsenige Säure löst sich leicht in Ammoniak, bleibt beim Verdunsten desselben zurück und ist nach § 199 zu erkennen.

Gereinigter Schwefel.

12 Theile sublimirten Schwefels werden durch Sieben gleichmässig zertheilt, mit 1 Th. Ammoniak und 8 Th. Wasser zu einem Brei angerieben, welcher nach dreitägiger Digestion auf dem Colatorium mit destillirtem Wasser gewaschen wird, bis dasselbe keine Reaction mehr zeigt. Hierauf wird das Präparat getrocknet und durchgesiebt.

Prüfung. Es darf Lakmus nicht röthen, muss in kochender Aetzlauge ganz löslich sein, an Ammoniak von $0{,}96$ sp. Gew. nichts abgeben, beim Verbrennen nichts hinterlassen, geschmack- und geruchlos sein. — Verdünntes Ammoniak ist nicht im Stande, das Arsen sogleich vollständig auszuziehen; die Prüfung auf Selen und Arsen ist daher in der oben angeführten Weise zu vervollständigen und nöthigenfalls das Waschen mit Ammoniak zu wiederholen.

Die *Aufbewahrung* muss darauf Rücksicht nehmen, dass durch Zutritt von feuchter Luft in dem fein zertheilten Schwefel Säurebildung veranlasst wird.

§ 6. GEFÄLLTER SCHWEFEL. SULFUR PRAECIPITATUM.

Wird Schwefel aus den wässerigen Lösungen von Schwefelmetallen durch Säure abgeschieden, so tritt er in amorpher Modification als sogenannte *Schwefelmilch* auf.

Darstellung. Der Wohlfeilheit wegen bedient man sich des Kalkes, statt der Pottasche oder Soda.

Wenn Aetzkalk mit dem sechsfachen Gewichte Wasser gelöscht, dann mit Schwefel und dem 24fachen Gewichte Wasser gekocht wird, so bildet sich hauptsächlich Schwefelcalcium und Calciumthiosulfat, welche beide in Wasser gelöst bleiben:



$$3\,CaO \cdot 12\,S = \underset{\text{Schwefelcalcium}}{2\,CaS^5} \cdot \underset{\text{Calciumthiosulfat}}{S^2O^3Ca}$$

$3\,CaO = 168$, $12\,S = 384$; auf 5,6 Kalk wären anzuwenden 12,8 Schwefel, man wird aber in Wirklichkeit besser thun, das Gewicht des Kalkes auf reichlich 6 Theile zu erhöhen, weil derselbe nicht ganz rein ist, namentlich auch wohl Wasser und Kohlensäure angezogen haben mag. Bei Anwendung von viel überschüssigem Kalke würden, neben Thiosulfat, gelbe säulenförmige Krystalle $5\,CaO,\ CaS^5 + 20\,OH^2$ entstehen, welche sich erst in 400 Theilen kalten Wassers lösen und durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser in ihre näheren Bestandtheile zerfallen.

Die Bildung dieses Calciumoxysulfürs erklärt sich, wie folgt:



$$13\,CaO \cdot 12\,S = 2\,(5\,CaO,\ CaS^5) \cdot S^2O^3Ca$$

Nachdem die Auflösung des Schwefels vor sich gegangen, wird die Flüssigkeit abgezogen, der Rückstand nochmals mit kochendem Wasser ausgewaschen und die gesammte Lauge, nöthigenfalls filtrirt, nach dem Erkalten allmählich unter Rühren mit reiner, nicht überschüssiger Salzsäure versetzt:



$$CaS^5 \cdot 2\,HCl = CaCl^2 \cdot SH^2 \cdot 4\,S$$

Ein Überschuss an Säure muss vermieden werden, weil

1. dadurch auch das Calciumthiosulfat zerlegt würde:



$$S^2O^3Ca \cdot 2\,HCl = OH^2 \cdot CaCl^2 \cdot SO^2 \cdot S$$

der hierbei niederfallende Schwefel ist aber weicher als das aus Schwefelcalcium allein erhaltene Präparat und nicht löslich in Schwefelkohlenstoff,

2. weil durch Säureüberschuss auch die Bildung eines schmierigen öligen Wasserstoffschwefels, von noch nicht bestimmter Zusammensetzung, herbeigeführt wird, welcher langsam Schwefelwasserstoff ausgibt.

3. War der Schwefel nicht frei von Arsen, so bleibt letzteres in Form des Schwefelsalzes $Ca^3 As^2 S^8$ in Auflösung, so lange die Flüssigkeit alkalisch ist. Durch vorwaltende Salzsäure würde alles Arsen als Schwefelarsen gefällt werden:



$$Ca^3 As^2 S^8 \cdot 6 HCl = 3 CaCl^2 \cdot 3 SH^2 \cdot 2 S \cdot As^2 S^3$$

Schwefeleisen, zu dessen Bildung etwaiger Eisengehalt der Salzsäure Veranlassung gäbe, lässt sich dem niedergefallenen ausgewaschenen Schwefel durch Digestion desselben mit verdünnter reiner Salzsäure entziehen. Nach vollständigem Auswaschen wird der Schwefel an einem lauwarmen Orte zum Trocknen ausgebreitet

Von den 12 Atomen Schwefel, welche zur Darstellung der Schwefelmilch genommen werden, gehen 2 in Form von Calciumthiosulfat und 2 als Schwefelwasserstoff verloren; die Ausbeute beträgt also theoretisch $^8/_{12}$ und bleibt in Wirklichkeit noch um 3 bis 6 pC hinter diesem Betrage zurück. Die angeführten Reactionen versinnlichen nur die Hauptzüge des ganzen Vorganges bei der Darstellung der Schwefelmilch; noch andere Processe laufen nebenher, welche einen weitern, allerdings nur kleinen Theil des Schwefels beanspruchen. Derselbe wird zur Bildung von Schwefelwasserstoff, Pentathionsäure $S^5 O^6 H^2$ und wohl noch anderer Sauerstoffsäuren des Schwefels verwendet, auch mag sich anfangs etwas des schwer löslichen schwefligsauren Calciums $S O^3 Ca$ bilden.

Eigenschaften. Das so erhaltene Product ist ein sehr blass gelbliches weiches Pulver ohne Geschmack und von sehr schwachem Geruche, welches sich leicht ballt und an den Gefässen haften bleibt. Unter dem Microscop zeigt es nur rundliche Körnchen, aber keine Spur von Krystallisation. Bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung tritt rascher als bei gewöhnlichem sublimirtem Schwefel Säuerung, vermutlich durch Thioschwefelsäure ein.

Die Schwefelmilch geht sowohl durch Auflösung in Schwefelkohlenstoff als auch durch Schmelzung in die rhombisch krystallisirende Form über; in letzterem Falle anfangs in die monoklinische.

Prüfung. Der gefällte Schwefel darf befeuchtetes Lakmuspapier nicht verändern, mit Salzsäure nicht brausen, an dieselbe, an Wasser, oder Ammoniak nichts abgeben, noch beim Verbrennen einen Rückstand hinterlassen. Diese Prüfung ist durch die in § 5 angegebene zu vervollständigen. In Schwefelkohlenstoff muss sich der gefällte Schwefel auflösen oder doch keinen

unverbrennlichen Rückstand hinterlassen. In England wird nicht selten gypshaltige Schwefelmilch getroffen.

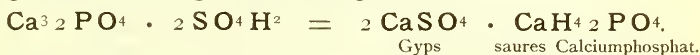
Geschichte. Der Schwefel diente im höchsten Alterthum neben Weihrauch, Lorberholz und andern Substanzen zum Räuchern, namentlich zur Reinigung im religiösen Sinne. Wegen dieser, z. B. in der Homerischen Zeit ganz besonders dem Schwefel beigelegten Kraft hiess er einfach „das Göttliche“ — θεῖον (theion). In Italien, wohin der Schwefel nicht erst eingeführt zu werden brauchte, wurde er mit dem einheimischen Ausdrucke *Sulfur* bezeichnet, der als nicht griechischen Ursprunges, nicht mit ph zu schreiben ist.

Die Schwefelmilch wurde schon im frühern Mittelalter durch die arabischen Alchemisten dargestellt.

§ 7. PHOSPHOR.

Vorkommen. Im Mineralreiche finden sich Calciumphosphate, zum Theil verbunden oder gemengt mit andern Calciumsalzen, vorzüglich als Apatit und Phosphorit stellenweise in grossen Massen. Im Pflanzenreiche sind Phosphate, obwohl nicht in grosser Menge, sehr verbreitet. In den Knochen der höhern Thiere beläuft sich die organische Substanz auf etwa $^1/_3$, der anorganische Antheil besteht zu ungefähr 83 pC aus Calciumphosphat $Ca^3\,2\,P\,O^4$, so dass die weiss gebrannte Knochenasche gegen 20 pC Phosphor enthält.

Darstellung. Die Knochenasche wird mit $^3/_4$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure von $1{,}_{83}$ sp. G. und einer angemessenen Menge Wasser angerührt:



$$Ca^3\,2\,PO^4 \cdot 2\,SO^4H^2 = 2\,CaSO^4 \cdot CaH^4\,2\,PO^4.$$

Gyps — saures Calciumphosphat.

Die Flüssigkeit über dem zu Boden sinkenden Gyps enthält das Calciumphosphat in Lösung; letztere wird in bleiernen Pfannen concentrirt bis zu ungefähr $1{,}_{45}$ sp. Gew., mit grobem Sand und Holzkohlenpulver gemischt, in gusseisernen Kesseln getrocknet und das Gemenge in Thonröhren geglüht. Hierbei wird $CaH^4\,2\,PO^4$ zunächst verwandelt in Metaphosphat $Ca\,2\,PO^3$ und Wasser $2\,O\,H^2$. In höherer Temperatur wirkt die Kohle reducirend; es entweichen verschiedene brennbare Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd $C\,O$, der Phosphor destillirt über und wird unter Wasser von ungefähr 50° aufgefangen.

In einfacherer Weise kann den nicht gebrannten Knochen durch Salzsäure das Calciumphosphat entzogen und die Auflösung in gleicher Art wie die aus der Asche durch Schwefelsäure gewonnene verarbeitet werden. Der hierbei in der

Form der Knochen zurückbleibende Knorpel dient zur Leimbereitung.

Die in der Natur abgelagerten Calciumphosphate sind bis jetzt noch nicht zur Phosphorgewinnung herbeigezogen worden.

Die Wirkung der Kohle tritt bei Abwesenheit von Kalk gar nicht ein und immerhin vermag dieselbe nur einen Theil der Phosphorsäure zu reduciren, indem $Ca^3 2 P O^4$ zurückbleibt. Nach obiger Rechnung enthalten die Knochen 16 bis 20 pC Phosphor, geben aber in Wirklichkeit nur 8 bis 11 pC

Der rohe Phosphor wird in einem gusseisernen Gefässe geschmolzen, dessen Boden durch einen porösen Stein gebildet ist, den man mit einer Schicht Knochenkohle bedeckt. Indem man den Phosphor vermittelst Wasserdampf von 2 Atmosphären Druck durch diese Vorrichtung treibt, wird er entfärbt und schliesslich unter warmem Wasser in Stangen geformt oder auch gekörnt.

Die Fabrikation desselben ist auf zwei Fabriken, eine in der Nähe von Birmingham und eine in Lyon, beschränkt. Nur zu Zündhölzchen allein ist jährlich mindestens 1 Million kg Phosphor erforderlich.

Eigenschaften. Durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Phosphors oder durch Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff oder Schwefelphosphor wird er in durchsichtigen farblosen Octaëdern und Rhombendodekaëdern des regulären Systems erhalten. Bei raschem Erstarren wird er glasartig, verliert aber allmählich von aussen her die Durchsichtigkeit.

Der Phosphor riecht eigenthümlich und lässt sich schon von 40° ab in einer nicht auf ihn wirkenden Gasart sublimiren, wobei sich kleine glänzende reguläre Krystalle bilden.

Er schmilzt bei 44° und vermag unter verschiedenen Umständen längere Zeit unterhalb dieser Temperatur in flüssigem Zustande zu verharren; bei Berührung mit festem Phosphor, oder wenn andere feste Körper in dem geschmolzenen Phosphor aneinander gerieben werden, erstarrt er.

Das specifische Gewicht des festen Phosphors ist $1,_{826}$ bei 10°; er ist in der Kälte spröde, bei 15° bis 30° von derber Wachsconsistenz, bei 37° wieder leicht zerreiblich. Bei 20° beträgt die Dampfspannung des Phosphors $0,_{11}$ mm, bei 100° nicht mehr als $3,_{44}$ mm, er siedet bei 290°. Bei 500° ist das specifische Gewicht des Dampfes = $4,_{35}$ (Luft = $1,_{00}$), also 62 mal höher als das des Wasserstoffes; es ändert sich in höherer Temperatur nicht. Der Luft dargeboten, oxydirt sich der Phosphor bei mittlerer Temperatur ohne bedeutende Wärmeentwickelung unter Bildung von Nebeln zu Phosphorigsäure-

Hydrat PO^3H^3 und Phosphorigsäure-Anhydrid P^2O^3. Dabei macht sich in hohem Grade der eigenthümliche an Knoblauch erinnernde Geruch des letzteren bemerkbar und im Dunkeln leuchten die Dämpfe. Bei dieser Oxydation des Phosphors tritt auch Ozon auf. Die Flocken des Anhydrids sowohl als das Hydrat der phosphorigen Säure ziehen begierig Wasser an und zerfliessen; ersteres kann sich dabei bis zur Entzündung erhitzen und verbrennt dann zu Phosphorsäure-Anhydrid P^2O^5, welches auch entsteht, wenn Phosphor unter genügendem Zutritt von Sauerstoff auf mindestens 60° erhitzt wird. In reinem Sauerstoffe erfolgt diese Verbrennung mit sehr bedeutender Entwickelung von Licht und Wärme. Wasser, welches lange Zeit in geschlossenem Gefässe mit Phosphor zusammensteht oder damit geschüttelt wird, nimmt dessen Geruch, Geschmack und Giftigkeit an, ohne zunächst sauer zu werden. Obwohl nur äusserst geringe Spuren von Phosphor in das Wasser übergehen, so färbt sich doch Silbernitratlösung, welche man zugibt, braun und lässt schwarze Metallflocken fallen.

In dem Syrup, welcher allmählich entsteht, wenn Phosphor mit Wasser befeuchtet wird, bilden sich phosphorige Säure, Unterphosphorsäure PO^3H^2 und Phosphorsäure. Die Unterphosphorsäure kann durch Natriumacetat als krystallinisches Salz $PO^3NaH + 3OH^2$ sogleich ausgefällt werden, da dasselbe in der Kälte 45 Th. Wasser zur Lösung bedarf.

Schwefelkohlenstoff vermag sein zwanzigfaches Gewicht Phosphor zu einer farblosen Flüssigkeit aufzulösen, bei deren Handhabung die *grösste Vorsicht* geboten ist; ein Tropfen, der auf Papier fällt, entzündet sich nach kurzer Zeit. In ätherischen und fetten Oelen löst sich der Phosphor ebenfalls, doch nicht ohne Veränderung. 1 Theil in 80 Th. erwärmten Mandelöles gelöst, ist das (nur bei Bedarf darzustellende) *Oleum phosphoratum* der Pharmacopöen, welches einfacher vermittelst einer Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff bereitet würde.

Dem inneren Kegel einer Wasserstoffflamme ertheilt Phosphordampf oder Phosphorwasserstoff, welche von einem Wasserstoffstrome mitgerissen werden, eine grüne Farbe. Wenn man einen solchen mit Phosphor beladenen Wasserstoffstrom oder Kohlensäurestrom durch eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silber führt oder eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff damit schüttelt, so fällt ein schwarzes Gemenge von Silber und Phosphorsilber (Ag^5P ?) nieder.

Fein zertheiltes Kupfer, welches man mit einer Auflösung des Phosphors in gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff, Aether und absoluten Alcohols schüttelt, bedeckt sich mit schwarzem Phosphorkupfer. Wird dieses oder das oben erwähnte Phos-

phorsilber in eine wasserstoffgebende Mischung gebracht, so tritt Phosphorwasserstoff PH^3 auf. Dieses Verfahren dient zur Erkennung kleiner Mengen Phosphor; den Wasserstoff entwickelt man mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, oder indem man das Phosphormetall unter Wasser mit Natriumamalgam oder mit Eisen und Zinkfeile zusammenbringt.

Phosphor bei Abschluss von Sauerstoff in geschlossenem Gefässe erhitzt, geht in *rothen Phosphor* über, welcher erst bei 580°, ohne zu verdampfen, Andeutung von Schmelzung und in der amorphen Masse einzelne rubinrothe Krystalle zeigt. Sein spec. Gew. erhöht sich hierbei auf $2{,}_3$. In Berührung mit Jod erleidet der Phosphor dieselbe Umwandlung, wenn man z. B. einen Jodsplitter in geschmolzenen Phosphor bringt oder 3 Th. des gewöhnlichen Phosphors in 20 Th. Schwefelkohlenstoff löst, 1 Th. Jod und schliesslich 1 Th. absoluten Alcohol oder Terpenthinöl zufügt; ohne gefährliche Wärmeentwickelung scheidet sich der rothe Phosphor ab. Die gewöhnliche Form, in 6 Th. Schwefelkohlenstoff gelöst und in zugeschmolzener Röhre dem Sonnenscheine ausgesetzt, verwandelt sich in einigen Monaten in rothen Phosphor, der sich fest an die Wandung anlegt. Auch die rothe Kruste, welche nach und nach unter Wasser am Lichte aufbewahrten Phosphor überzieht, gehört der rothen Form an.

Dieser Modification geht der Geruch und die Giftigkeit des gewöhnlichen Phosphors, auch die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ab; es gibt überhaupt kein Lösungsmittel für erstere. An der Luft bleibt der rothe unlösliche Phosphor unverändert, mit Brom übergossen oder mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchromat zusammengerieben, explodirt er nicht, wie der lösliche Phosphor.

Unter Luftabschluss längere Zeit erhizt, kehrt der rothe Phosphor wieder in die ungefärbte Form zurück.

Durch Zusammenschmelzen von Blei und Phosphor in einer Kohlensäure-Atmosphäre lassen sich schwarze glänzende Rhomboëder von *metallisch glänzendem Phosphor* erhalten.

Geschichte. Ein Schuster in Bologna, CASCIOROLO, hatte 1602 bemerkt, dass zwischen Kohlen geglühter Schwerspat leuchtend wurde; das so erhaltene Schwefelbaryum hiess Lapis solaris, Bologneser Leuchtstein oder „Phosphor“. Um 1674 stellte ein sächsischer Beamter Namens BALDUIN durch Glühen von Kalksalpeter den BALDUIN'schen Phosphor dar. Derartige auffallende Präparate veranlassten vielleicht den Kaufmann BRAND in Hamburg in derselben Zeit zu Versuchen mit dem Abdampfungsrückstande des Urins, aus welchem er 1669 den Phosphor darstellte und die Bereitungsweise alsbald einem

Dresdener Chemiker KRAFFT verkaufte, welcher durch JOHANN KUNCKEL VON LÖWENSTERN auf BRAND's Entdeckung aufmerksam gemacht worden war. KUNCKEL wusste, dass Urin dazu gedient hatte, und unternahm ebenfalls ähnliche Versuche, deren glückliches Ergebniss er seinem Freunde Prof. KIRCHMAIER in Wittenberg mittheilte. Dieser gab 1676 in einer Dissertation „Noctiluca constans . . . " die erste öffentliche Nachricht von dem Phosphor. SCHEELE lehrte 1771 denselben aus Knochen gewinnen, EMIL KOPP entdeckte 1844 den rothen amorphen, seit 1848 von SCHRÖTTER näher untersuchten Phosphor, dessen Unschädlichkeit DE VRIJ 1851 zuerst wahrnahm. Zur Anfertigung von Reibzündhölzern wurde der Phosphor 1833 zuerst herbeigezogen.

II. METALLE.

§ 8. SILBER.

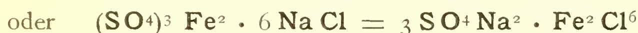
Vorkommen. Das Silber ist ziemlich verbreitet und kommt stellenweise in Menge vor. Es findet sich gediegen, am häufigsten aber in Bleierzen, besonders im Bleiglanze, $Pb\,S$, dessen Silbergehalt bei $1/_2$ pC schon die Verarbeitung lohnt, meist aber beträchtlich geringer ist. Weit reichhaltiger sind Silberglanz $Ag^2\,S$, Rothgültigerz $3\,Ag^2\,S$, $As^2\,S^3$, die Fahlerze und zahlreiche andere Mineralien.

Darstellung. Bei der Darstellung des Bleies lässt sich der Silbergehalt concentriren, so z. B. durch das 1833 von PATTINSON eingeführte Verfahren, welches beim Schmelzen des aus Bleiglanz gewonnenen Bleies einen zuerst erstarrenden krystallinischen und einen länger flüssig bleibenden silberreicheren Antheil liefert. Letzterer wird dem Oxydationsfeuer des Flammenofens ausgesetzt und durch die „*Treibarbeit*" das Blei zu Silberglätte (§ 180) oxydirt. Diese nimmt auch die Oxyde anderer Metalle auf und kann von dem schmelzenden reinen Silber abgeschöpft werden. Eine andere Methode gründet sich auf die Leichtigkeit, mit welcher Zink, das mit silberhaltigem Blei zusammengeschmolzen wird, sich des Silbers bemächtigt und als besondere Schicht über das Blei erhebt. Aus dieser Legirung lässt sich das Zink abdestilliren oder durch Glühen im überhitzten Wasserdampfe oxydiren: $Zn \cdot OH^2 = H^2 \cdot ZnO$ Das Zinkoxyd wird endlich durch Abschlämmen von dem in lockerer Form abgeschiedenen Silber getrennt.

In Mexico und den südamericanischen Cordilleren werden Fahlerze und Rothgültigerze fein gemahlen, mit Wasser angerührt, mit geröstetem Kupferkies, Kochsalz und Quecksilber auf das innigste gemischt. Durch dieses *Amalgamationsverfahren* bildet sich langsam Silberamalgam, woraus das Quecksilber abdestillirt wird. Der Process beruht darauf, dass Eisensulfat und Kupfersulfat, welche durch das Rösten entstanden, in Chloride übergeführt werden:



$$SO^4Cu \cdot 2\,NaCl = SO^4Na^2 \cdot CuCl^2$$



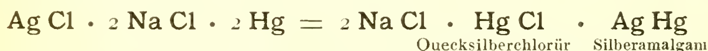
oder $$(SO^4)^3Fe^2 \cdot 6\,NaCl = 3\,SO^4Na^2 \cdot Fe^2Cl^6$$

Durch das Eisenchlorid oder Kupferchlorid wird das Schwefelsilber zerlegt:



$$Ag^2S \cdot Fe^2Cl^6 = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl^2} \cdot S \cdot \underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl}$$

Das Chlorsilber bleibt im Chlornatrium gelöst und wird schliesslich durch das Quecksilber in flüssiges Silberamalgam verwandelt:



$$AgCl \cdot 2\,NaCl \cdot 2\,Hg = 2\,NaCl \cdot \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{HgCl} \cdot \underset{\text{Silberamalgam}}{AgHg}$$

Aus dem Amalgam wird das Quecksilber durch Destillation wieder gewonnen.

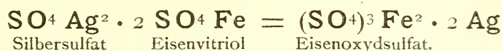
Das Quecksilber kann auch durch Natriumthiosulfat ersetzt werden, indem das Chlorsilber von dessen wässeriger Lösung reichlich aufgenommen wird.

Durch das Rösten silberhaltiger Kupferkiese, die frei von Antimon und Arsen sind, erhält man Silbersulfat und Kupferoxyd, indem das erstere ohne Zersetzung eine hohe Temperatur erträgt. Man kocht dann mit Wasser das Silbersulfat aus und schlägt vermittelst Kupfer das metallische Silber nieder. Diese Methode der *Silbergewinnung auf nassem Wege* kommt weiterhin unter Anwendung von Kochsalz in Anwendung, indem das Silbersulfat von heisser Kochsalzlösung in Chlorid verwandelt und gelöst wird.

Die weitaus grösste Menge Silber liefert Mexico.

Zum Zwecke der Reinigung des Silbers geht man vom Chlorsilber oder vom Sulfat aus. Das in Wasser unlösliche Chlorsilber ist leicht rein zu erhalten und unter Wasser in Berührung mit Zink zu reduciren, wenn man verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder besser Ammoniak zugibt. Man wäscht das schwammige schwarze Silber aus, erwärmt es wieder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, um es von Spuren hartnäckig anhaftenden Zinks vollends zu befreien, wäscht es aus und trocknet es.

Das Silbersulfat erfordert 70 Theile kochenden, 87 kalten Wassers zur Auflösung und lässt sich daher leicht von andern Sulfaten trennen. Mit heisser Eisenvitriollösung zusammengebracht, liefert es ein dichtes Pulver von nach dem Auswaschen reinem Silber:



$$SO^4\,Ag^2 \cdot 2\,SO^4\,Fe = (SO^4)^3\,Fe^2 \cdot 2\,Ag$$

Silbersulfat — Eisenvitriol — Eisenoxydsulfat.

Statt des Eisenvitriols dienen auch Abfälle von metallischem Eisen: $SO^4\,Ag^2 \cdot Fe \cdot 7\,OH^2 = SO^4\,Fe + 7\,OH^2 \cdot 2\,Ag$. Wird hierbei das Eisen allmählich in den Brei eingetragen, den man durch Zerreiben der Silbervitriolkrystalle mit Wasser erhält, so gelingt es, den Zeitpunkt zu treffen, wo das Silber nahezu vollständig ausgefällt ist, nicht aber das Kupfer, sofern dasselbe nicht schon vollständig in der Mutterlauge des Silbersulfates geblieben war. Die Wärmeentwickelung beim Eintragen des Eisens ist genügend, um die Reduction des Silbers sehr rasch zu Ende gelangen zu lassen. Die geringen durch das Eisen in das Silber übergeführten Unreinigkeiten gehen zuletzt beim Schmelzen des letzteren in die Schlacke.

Argentum foliatum der Pharmacopöen wird durch Walzen und Ausschlagen des Metalles, zuletzt zwischen Goldschlägerhaut (vom Blinddarm des Rindes), dargestellt. Dazu eignet sich nur ein ziemlich reines Silber. Genauere Prüfung wäre nach den Angaben unter Argentum nitricum auszuführen; enthält das Blattsilber Zinn, so bleibt dieses bei der Auflösung in Salpetersäure als unlösliche Zinnsäure $Sn\,O^3\,H^2$ zurück.

Eigenschaften. Das Silber kommt in der Natur in Formen des regulären Systems vor, ebenso gelegentlich als Hüttenproduct und bei der Reduction seiner Salze; es bricht hackig, ist ausgezeichnet durch grosse Festigkeit und lässt sich sehr leicht in dünnste Platten und Drähte dehnen und strecken. Sein specifisches Gewicht wechselt je nachdem es geschmolzen, aus Lösungen niedergeschlagen, geprägt oder destillirt wird, von $10{,}_{424}$ bis $10{,}_{62}$. In äusserst feiner Zertheilung bietet das Silber violette Färbung dar; in dünnster Schicht lässt es das Licht mit violetter, gelblicher oder grünlicher Färbung durch. Das Silber ist schmiedbar und schweissbar, es schmilzt bei ungefähr 1000° und ist in kleinen Mengen destillirbar, wenn ein aus Kalk gefertigter Tiegel mit einem helmartigen, ebenfalls aus Kalk geformten Aufsatze durch Knallgas auf die höchste erreichbare Temperatur gebracht wird. Dabei entstehen in Form eines äusserst dünnen Beschlages Spuren von Silberoxyd $Ag^2\,O$.

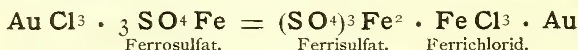
Salpetersäure löst das Silber leicht, concentrirte Schwefelsäure nur in der Hitze; von Wasserstoffsäuren wird es gar nicht angegriffen, durch Aetzkali und Aetznatron viel weniger oxydirt als Gold und Platin, so dass silberne Gefässe zu Schmelzungen mit Alkalien dienen können, wo Platingefässe vermieden werden müssen.

Geschichte. Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; bei den alten Aegyptern z. B. wurde es so hoch geschätzt wie das Gold und eine Legirung beider Metalle mit 20 bis 50 pC Silber bei den Griechen unter dem Namen Elektros (ὁ ἤλεκτρος im Gegensatze zu τό ἤλεκτρον, Bernstein) bekannt, viel zu Schmucksachen gebraucht.

§ 9. GOLD.

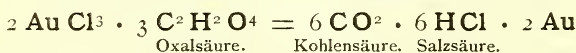
Vorkommen. In grösseren Mengen nur gediegen, aber meist begleitet von Silber, auch wohl Kupfer, Eisen, seltener von Platin, Rhodium, Palladium. In neuerer Zeit haben Australien, Californien, Südafrika am meisten Goldsand und Goldstaub geliefert, indem es aus dem Sande oder dem zerkleinerten Gesteine ausgewaschen oder mit Borax ausgeschmolzen wird. Der Werth des von 1848 bis 1859 in Californien gewonnenen Goldes überstieg 2556 Millionen Mark.

Reindarstellung. Durch die bei Silber erwähnten Behandlungsarten erhält man goldhaltiges Silber, welches mit concentrirter Schwefelsäure von $1{,}_{84}$ spec. Gew. erhitzt wird, so lange noch schwefelige Säure entsteht. Die Lösung wird abgegossen, der pulverige Rückstand von nahezu reinem Golde abgewaschen und wiederholt mit Vitriolöl gekocht, zuletzt mit Natriumbisulfat geschmolzen, um alles Silber auszuziehen. Goldreiche Legirungen löst man auch wohl in Königswasser, wodurch das Silber als Ag Cl abgeschieden wird, dampft beinahe bis zur Trockne ein, verdünnt mit Wasser und fällt mit Eisenvitriollösung oder Oxalsäure das Gold als braunes Pulver:



$$AuCl^3 \cdot 3\,SO^4Fe = (SO^4)^3Fe^2 \cdot FeCl^3 \cdot Au$$

Ferrosulfat. Ferrisulfat. Ferrichlorid.



$$2\,AuCl^3 \cdot 3\,C^2H^2O^4 = 6\,CO^2 \cdot 6\,HCl \cdot 2\,Au$$

Oxalsäure. Kohlensäure. Salzsäure.

Da sich Gold in der Hitze nicht direct mit Chlor verbindet, so können auch schmelzendem Golde andere Metalle durch Einleiten eines Chlorstromes entzogen werden. Chlorsilber, Chlorblei z. B erheben sich über das geschmolzene Gold.

Aurum foliatum erhält man aus gewalztem Golde durch

Schlagen wie das Blattsilber. Nur sehr reines Gold kann so sehr dünn geschlagen werden.

Eigenschaften. Die in der Natur vorkommenden krystallinischen Formen des Goldes, so wie die aus concentrirter Goldlösung durch Eisenvitriol gefällten sehr kleinen Würfel gehören dem regulären System an. Das spec. Gew. des Goldes beträgt je nach der Bearbeitung desselbn $19,_3$ bis $20,_7$; es ist weicher als das Silber, schmilzt bei etwa 1200° und bietet dann blaugrüne Farbe dar. Sehr dünne Häutchen des Goldes sind durchsichtig und erscheinen im durchfallenden Lichte grün oder blau, sehr fein pulverig gefälltes Gold ist braun bis roth. Bei den Temperaturen, welche zum Schmelzen des Platins erreicht werden müssen, ist das Gold verdampfbar. Es wird von Salpetersäure oder Salzsäure nicht angegriffen, wohl aber durch das Gemisch beider gelöst zu $\mathbf{Au\,Cl^3}$ aufgelöst. In fein zertheiltem Zustande wird es auch von Chlorwasser oder Bromwasser gelöst.

Geschichte. Die Seltenheit und die schöne allen äussern Einflüssen trotzende Farbe des Goldes wiesen demselben schon in frühester Zeit seine bevorzugte Stellung an.

§ 10. QUECKSILBER.

Vorkommen. Quecksilber und seine Verbindungen werden nicht eben häufig getroffen. Als Zinnober und gediegen findet es sich in grössern Mengen in Almáden de Azogue (Provinz Ciudad real, zwischen Madrid und Sevilla im nördlichen Theile der Sierra Morena in Spanien); in den Julischen Alpen bei Idria zwischen Görz und Laibach; in Neu-Almáden, Neu-Idria, Redington bei San José in Californien, in geringer Entfernung südöstlich von San Francisco, auch in den mittlern Provinzen Chinas, sowie auf Borneo.

Die *Darstellung* beruht auf dem Ausschmelzen des Metalls oder auf der Oxydation des Schwefels des Zinnobers durch Rösten bei Luftzutritt: $\mathbf{Hg S \cdot 2\, O = S O^2 \cdot Hg}$

In Almáden und Neu-Almáden dienen dazu in einander gesteckte thönerne Röhren, die *Aludeln*; in Idria eigene weit zweckmässigere Röstöfen, wobei der Quecksilberdampf sich in Thonkammern verdichtet und die schwefelige Säure verloren geht. In Böhmen glüht man die geringhaltigen Zinnobererze mit Hammerschlag gemengt in einem domförmigen Behälter, der durch Wasser abgesperrt ist; es bildet sich Schwefeleisen Fe S, neben etwas SO^2 und der Quecksilberdampf verdichtet sich unter dem Wasser. In Rheinbaiern wird das Erz in eisernen

Retorten mit Kalk geglüht, in welchen hauptsächlich Schwefelcalcium, Ca S, neben etwas Sulfit und Sulfat zurückbleibt, während der Quecksilberdampf in eine Wasser enthaltende thönerne Vorlage geht.

Diese mangelhaften Einrichtungen sind in neuester Zeit in Californien durch weit vollkommenere Öfen ersetzt werden, welche, wie es scheint, jedem Verluste an Quecksilber vorbeugen.

Neu-Almáden liefert jährlich etwa 3 Mill. kg Quecksilber, Almáden in Spanien bis $1\frac{1}{4}$ Mill., alle übrigen Hütten zusammen nur ungefähr 400 000 kg. Es kommt in eisérnen Flaschen, welche $34\frac{1}{2}$ kg enthalten, auf den Markt.

Die Reinigung von fremden Metallen lässt sich durch Destillation des Quecksilbers aus eisernen Retorten, in welchen man es mit einer Schicht Eisenfeile bedeckt, ausführen. Man kann auch 100 Quecksilber mit 5 Salpetersäure von $1_{,185}$ spec. Gew. und 5 Wasser einen Tag lang unter häufigem Durchschütteln zusammengeben, dann das Metall waschenund trocknen. Hierbei entsteht zunächst Quecksilberoxydulnitrat, welches nach und nach durch Silber, Blei, Kupfer, Wismut, Zink zersetzt wird, sofern diese Metalle in dem Quecksilber vorhanden sind. Diese letztern werden in Nitrate verwandelt, Antimon und Zinn nur in Oxyde, welche sich jedoch mit den Nitraten wegspülen lassen.

Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation des Sublimats mit Eisenfeile:



$$HgCl^2 \cdot Fe = FeCl^2 \cdot Hg.$$

Eigenschaften. Die Reinheit desselben lässt sich schon daran erkennen, dass es beim Hin- und Hergiessen glänzende kugelrunde Tropfen bildet, welche leicht zusammenfliessen; in sehr feiner Zertheilung sieht es grau oder schwarz aus. Quecksilber erstarrt bei — $39_{,38}$° und bildet dann schneidbare, körnig brechende Krystalle des regulären Systems von $14_{,39}$ specifisches Gewicät. Bei + 15° wiegt das flüssige Metall $13_{,573}$. Es verdampft selbst in festem Zustande hinlänglich, um einen über demselben hängenden mit neutraler Silberlösung bestrichenen Papierstreifen zu schwärzen. Es siedet bei 357°; ein Volum des Dampfes wiegt 100 mal mehr als 1 Volum Wasserstoff, $6_{,93}$ mal mehr als 1 Vol. Luft. Aber die kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in Verbindungen enthalten ist, beträgt 200, wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird. 1 Atom Quecksilber erfüllt daher ausnahmsweise 2 Volumina; sein Gasvolumgewicht fällt nicht mit dem Atomgewicht zusammen.

Geschichte. Das Quecksilber ist seit dem Alterthum bekannt; schon vor der Römerzeit wurden die castilischen Minen betrieben. In der mittelalterlichen Pharmacie und Alchemie nahm dasselbe in practischer wie in speculativer Hinsicht stets eine äusserst hervorragende Stelle ein. Die spanischen Gruben waren 1525 bis 1645 in den Händen der reichen Fugger in Augsburg; wie denn überhaupt damals das Quecksilber einen Speculationsartikel der grossen Augsburger Kaufherren bildete. Zu Anfang des XV. Jahrhunderts waren auch schon die pfälzischen Quecksilbergruben, z. B. diejenigen am Rosswalde unweit Bockenhausen, im Betriebe.

Almáden ist seit 1831 im Besitze des Hauses ROTHSCHILD; Neu-Almáden wurde 1846 in Angriff genommen. 1759 wurde zuerst durch BRAUNE in Petersburg das Gefrieren des Quecksilbers in einer Kältemischung aus Schnee und Scheidewasser beobachtet; CAVENDISH bestimmte 1783 den Erstarrungspunkt nach Beobachtungen, die auf seine Veranlassung im arktischen America angestellt wurden.

§ 11. WISMUT.

Vorkommen. Im sächsischen Erzgebirge (hauptsächlich in Schneeberg), in Californien, in San Luis Potosi in Mexico, in Bolivia, theils gediegen, theils als Oxyd, Carbonat, Sulfür; im ganzen ist Wismut wenig verbreitet.

Darstellung. Die Erze werden geröstet, um Schwefel und auch wohl Arsen zu beseitigen und unter einer Decke von Schlackenzuschlag und Eisen mit Kohle geschmolzen. In der obern Schicht der Schmelze, welche bald erstarrt, sammelt sich Arsen, verbunden mit Cobalt, Eisen, Nickel, während die untere scharf getrennte und länger flüssig bleibende Schicht aus Wismut besteht und leicht abgelassen werden kann. Dasselbe wird gereinigt, indem man es auf einer etwas geneigten Eisenplatte mit Holzfeuer niederschmilzt. Das Arsen verflüchtigt sich hierbei grössten Theils, Kupfer, Cobalt, Nickel, Blei, Silber, die noch in geringer Menge vorhanden sein konnten, bleiben fast vollständig auf der Eisenplatte zurück. Das Wismut wird schliesslich in halbkugelige eiserne Formen geschöpft und in Form von Broden welche 10 bis 12 kg wiegen, vorzüglich von den sächsischen Blaufarbenwerken (Smaltewerken), besonders Oberschlema und Pfannenstiel, in den Handel gebracht. Die besten Brode enthalten kaum $^1/_4$ pC Unreinigkeiten, hauptsächlich Kupfer, Blei und Schwefel. Peruanisches Wismut enthält über 5 pC Eisen, Kupfer, Antimon und Zinn.

Das Wismut kann weiterhin gereinigt werden, indem man

es in möglichst niedriger Temperatur schmilzt und in 1000 Th. desselben ein Gemenge von 45 Th. gutem Cyankalium und 17 Th. Schwefel einträgt und unter Umrühren eine Viertelstunde lang stärker erhitzt. Arsen, Blei, Kupfer werden dadurch als Sulfüre ausgeschieden, das Wismut aber nicht angegriffen.

Die sächsischen Blaufarbenwerke erzeugen jährlich etwa 18000 kg Wismut, die übrigen sächsischen Hütten ungefähr 4500 kg und England etwa 2500 kg. Der Preis beträgt durchschnittlich $^1/_5$ von dem des Silbers.

Eigenschaften. Das Wismut ist sehr hart und spröde, von weisser, etwas in röthlich spielender Farbe, 9,8 spec. Gew. In der Natur findet es sich in Rhomboëdern des hexagonalen Systems, welche sich auch durch Schmelzung des reinen Metalles leicht sehr schön darstellen lassen. Die Winkel der Rhomboëder messen 87° 40′, so dass letztere Würfeln täuschend ähnlich sehen. Durch oberflächliche Oxydation läuft das Metall bunt an, besonders wenn es erhitzt wird; geschmolzenes Wismut zeigt beim Erstarren beträchtliche Ausdehnung. Es schmilzt bei 268° und ist in hoher Temperatur im Wasserstoffgase destillirbar; an der Luft verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu gelbem Oxyd $Bi^2 O^3$.

Prüfung. Auf Kupfer, Arsen, Blei, Silber wird nach den gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft. Aufmerksamkeit verdienen ausserdem Thallium und Tellur, welche schon in americanischem Wismut vorgekommen sind. Beide würden sich bei anhaltendem Erwärmen des Metallpulvers mit concentrirter Schwefelsäure auflösen. Durch Wasser lässt sich alsdann neben basischem Wismutsulfat alles Tellur unverändert abscheiden. Nach dem Trocknen kann letzteres an der Luft zu Tellurigsäureanhydrid verbrannt werden, welches von Chlorwasserstoffsäure als tellurige Säure $Te O^3 H^2$ gelöt wird; schwefelige Säure fällt aus dieser Flüssigkeit graue Flocken von Tellur.

Die von dem Tellur und Wismutsulfat abgegossene Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff von Wismut befreit, concentrirt, neutralisirt und mit Jodkalium versetzt. Bei Gegenwart von Thallium fällt gelbes Jodthallium Tl J nieder.

Geschichte. Im XV. Jahrhundert scheint BASILIUS VALENTINUS das Wismut unter dem allerdings zweideutigen Namen Marcasita gekannt zu haben; bestimmt wurde es von AGRICOLA als Bisemutum, von PARACELSUS als Wissmat unterschieden. Häufig bedeutete Wissmut auch Bleiglanz, dessen weisse Farbe vielleicht der Bezeichnung Wismut zu Grunde liegt.

§ 12. EISEN. FERRUM PULVERATUM.

Dieses Präparat wird in besonderen kleinen Fabriken in Tirol, z. B. in Reute und Innichen (Pusterthal) hergestellt, indem man vermittelst Wasserkraft grosse Feilen auf Eisenstäbe wirken lässt, welche durch eine zweite Vorrichtung herangeschoben werden. Die zunächst abfallenden gröblichen Feilspäne werden in eisernen Mörsern mit eisernen Keulen zerstampft, dann auf eine Windmühle gebracht, welche das feinste Pulver in einen Schlot hineinbläst, der in seiner untern Hälfte in 5 bis 6 Querfächer getheilt ist. Das allerfeinste Eisenpulver wird bis zum letzten Fache getragen und die gröberen Antheile bringt man in den Mörser zurück.

Eigenschaften. Eisen in feinster auf diesem Wege erreichbarer Zertheilung ist schwach glänzend, graulich, von spec. Gew. $7{,}_{78}$, aber in Wasser wegen anhaftender Luftblasen nicht sofort vollständig untersinkend; beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu schwarzem Oxyduloxyd.

Prüfung. Pharmacopöa Germanica erklärt einen sehr geringen Gehalt an Schwefeleisen für zulässig, in so fern als das beim Auflösen des Eisenpulvers in Salzsäure entweichende Gas einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen (schwach braun, aber nicht schwarz!) färben dürfe. Das Eisenchlorür dieser Auflösung soll weiter durch Salpetersäure in Eisenchlorid übergeführt und durch Ammoniak als Eisenoxydhydrat gefällt werden, worauf im Filtrate durch Schwefelammonium keine Trübung hervorgerufen werden darf. Hierdurch würden Kupfer, Zink, Mangan, Cobalt und Nickel angezeigt werden können, nicht aber Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Quecksilber, Blei, so dass die Prüfung in dieser Richtung nach den Regeln der chemischen Analyse, sowie nach den Angaben des folgenden Paragraphen zu vervollständigen ist. — Der geringe Kohlenstoffgehalt des Stabeisens gibt sich bei dessen Auflösung in Salzsäure theils durch den übeln Geruch der dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe, theils durch das Zurückbleiben schwarzer Flocken zu erkennen. Der Geruch kann auch von Phosphorwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff herrühren, welche einen mit neutraler Lösung von Silbernitrat befeuchteten Papierstreifen schwärzen würden; durch Schwefelwasserstoff würde auch ein mit Bleizuckerlösung getränkter Streifen geschwärzt. Eisenoxyduloxyd und Hammerschlag werden durch Brom und Wasser nicht sofort gelöst, wie das metallische Eisen. Organische Stoffe sind durch Glühen des Präparates im Glasröhrchen zu erkennen.

Geschichte. Limatura *chalybis* praeparata findet sich in deutschen Apothekentaxen aus der ersten Hälfte des XVII. Jahrhunderts.

§ 13. EISEN. FERRUM REDUCTUM.

Darstellung. Durch Glühen der Eisenoxyde oder ihrer Verbindungen mit flüchtigen Säuren im getrockneten Wasserstoffgase. Dabei kommt zunächst in Betracht die Reinheit des Eisenoxydes, welche am besten erreicht wird durch Fällung von reiner Eisenchloridflüssigkeit mit Ammoniak, vollständiges Auswaschen und Trocknen des Niederschlages.

Statt des Eisenoxydes kann auch das oxalsaure Eisenoxydul $C^2 O^4 Fe + 2 O H^2$ dienen, welches als hellgelbes microkrystallinisches Pulver niederfällt, wenn eine Auflösung von Eisenvitriol zu heiss gesättigter wässeriger Lösung von Oxalsäure gegossen wird. Das Oxalat muss durch Auswachsen mit kaltem Wasser völlig von Schwefelsäure befreit werden.

Auf die Reinigung des Wasserstoffes ist ebenfalls grosse Sorgfalt zu verwenden; er enthält leicht Schwefelwasserstoff, welcher von schwefelhaltigem Zink herrührt oder auch entsteht, wenn allzu concentrirte Schwefelsäure sich mit dem Zink erhitzt. Ferner kann sich dem aus Zink und Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffe Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Phosphorwasserstoff beimengen; Arsen, Antimon und Phosphor würden sich alsdann mit dem Eisen verbinden. Die Reinigung und Trocknung des Wasserstoffes wird erreicht, indem man ihn der Reihe nach durch Bleiessig, Silberlösung, concentrirte Schwefelsäure und festes Ätznatron streichen lässt.

Das Eisenoxyd oder das Oxalat wird in dünner Schicht in einem Porzellanrohr oder in einem eisernen Rohre erhitzt und Wasserstoff darüber geleitet. Ersteres geht zunächst in schwarzes Oxyduloxyd $Fe^3 O^4 = Fe^2 O^3, Fe O$ über und von 400° an allmählich in Metall. Bei mässiger Glühhitze reducirt, wird das Eisen pyrophorisch, d. h. es zeigt grosse Neigung, an der Luft sofort zu Oxyd zu verbrennen. Dieses ist nicht mehr der Fall, wenn man die Temperatur etwas steigert und das Eisen im Wasserstoffstrome erkalten lässt. Bei allzu starker Hitze nimmt es jedoch eine zu bedeutende Dichtigkeit an.

Das Eisenoxyduloxalat gibt beim Erhitzen im Wasserstoff Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser ab, doch hält das Metall etwas Kohlenstoff zurück.

Eigenschaften. Das oxydfreie und in geringem Grade kohlenstoffhaltige Eisen ist ein sehr feines, graues, mattes Pulver

von den allgemeinen Eigenschaften des gepulverten Eisens. An der Luft erhitzt, verglimmt es noch leichter zu Oxyduloxyd.

Ein beträchtlicher Gehalt an letzterem verändert die Farbe des Präparates mehr in schwarz.

Prüfung. Von dem reducirten Eisen muss zunächst verlangt werden, dass es sich in erwärmter verdünnter Salzsäure ohne erheblichen Rückstand unter Entwickelung reinen Wasserstoffes auflöse, welcher weder auf Silberlösung, noch auf Bleiessig wirke, womit man Papierstreifen betupft.

Schüttelt man $3{,}_5$ g Eisen mit 200 c c kaltem Wasser, welches 10 g Brom und 15 g Bromkalium enthält, während eines Tages öfters um, so muss bei völliger Reinheit alles Eisen gelöst werden; einige Procente Rückstand können die Brauchbarkeit des Präparates nicht beeinträchtigen, wenn sie nur aus Oxyden des Eisens bestehen. Statt 10 g Brom abzuwägen, misst man es in einem Glasröhrchen ab, an welchem das entsprechende Volum von $3{,}_{34}$ c c bemerkt ist. Man gibt anfangs nur einen Theil der Bromlösung zum Eisen, giesst, sobald sie sich entfärbt hat, das Eisenbromür klar ab und fügt den Rest des Broms in zwei Malen bei. Schliesslich muss ein Überschuss desselben vorhanden sein. Man sammelt dann den Rückstand, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Übersteigt sein Gewicht nicht 10 pC, so dürfte das Präparat wohl als brauchbar betrachtet werden. Dieses Verfahren leidet an dem Übelstande, dass man das Ende der Einwirkung des Broms nicht gut erkennen kann und dass bei längerem Zusammenstehen auch das Eisenoxyduloxyd durch das Brom angegriffen wird. Dieses ist weniger der Fall, wenn man statt 10 g Brom und 15 g Bromkalium, 16 g Jod zu dem eben beschriebenen Versuche nimmt.

Man kann auch darauf ausgehen, zu bestimmen, wie viel Oxyd das reducirte Eisen liefert.

56 Th. metallisches Eisen geben 80 Th. Oxyd, oder
100 „ „ „ „ $142{,}8$ „ „

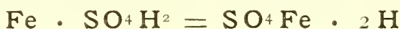
Ist dem Präparate oxydirtes Eisen beigemischt, so muss die Gewichtszunahme entsprechend geringer ausfallen. In den meisten Fällen wird es sich um ein Oxyd von der Formel $Fe^3 O^4$ handeln; aus 100 Th. desselben können nur $103{,}_4$ Oxyd $Fe^2 O^3$ entstehen und selbst reines Oxydul Fe O könnte bei dem Übergange in $Fe^2 O^3$ nur um 11 pC. zunehmen. Setzt man voraus, dass ein Präparat aus 20 Th. Oxydul und 80 Th. Metall bestände, so würden bei vollständiger Oxydation dieser 100 Th. mehr als 136 Th. Oxyd erhalten werden. Nimmt man z. B. 2 g des Präparates zur Untersuchung, so liefert

die Oxydation statt $2{,}_{85}$ g nur $2{,}_{73}$ g Oxyd. Da aber in dem Präparat nicht Oxydul, sondern nur eine an Sauerstoff jedenfalls reichere Oxydationsstufe vorhanden sein kann, so wird die Gewichtszunahme bei einem Gehalte von 20 pC. an Oxyduloxyd nicht $0{,}_{72}$ g erreichen, d. h. der Unterschied zwischen derselben und der dem reinen Metalle entsprechenden Zunahme fällt grösser aus, ist also mit mehr Sicherheit bestimmbar.

Zu diesem Zwecke wird das Eisen nach und nach in ein Kölbchen geschüttet, welches Salpetersäure von $1{,}_{2}$ spec. Gew. enthält, die klare Auflösung in einer Platinschale oder in Porzellan zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht und gewogen. Durch Befeuchtung desselben mit Salpetersäure und Wiederholung der eben erwähnten Behandlung ist die vollstän- Durchführung der Oxydation nachzuweisen, welche nicht so ganz leicht zu erreichen ist.

Von Pharmacopöa Germanica wird Ferrum reductum als schwarz bezeichnet; sie gestattet, dass der von Brom nicht aufgelöste Antheil 50 pC erreichen dürfe, doch in Salzsäure löslich sein müsse. Ein solches zur Hälfte aus Oxyduloxyd bestehendes Präparat verdient den obigen Namen nur sehr uneigentlich; 1 g desselben liefert $1{,}_{23}$ statt $1{,}_{42}$ Oxyd. Wird das von Brom nicht aufgenommene Oxyduloxyd in Salzsäure gelöst, so zeigt die Flüssigkeit die Reactionen des Eisenoxydes; wenn man jedoch das Präparat ohne weiteres auflöst, so muss das vorhandene Oxyd durch den Wasserstoff ganz oder theilweise in Oxydul übergeführt werden.

Löst man Eisen in verdünnter Säure auf, so werden 2 H frei:



$$Fe \cdot SO^4H^2 = SO^4Fe \cdot 2H$$

56 g Eisen liefern 2 g Wasserstoff; $0{,}_{0896}$ des letzteren erfüllen bei 0° und 760 mm Luftdruck den Raum eines Liters, 2 g Wasserstoff also = 22 321 ccm.

Nach dem Ansatze: $22\,321 : 56 = 100 : x$

$$x = 0{,}_{2508}$$

werden 100 cc Wasserstoff durch $0{,}_{2508}$ Eisen entwickelt.

Wägt man letztere Menge einer zu prüfenden Eisensorte ab, so drückt die Zahl der aufzusammelnden Cubik-Centimeter Wasserstoff die Procente metallischen Eisens aus, welche das Präparat enthält.

Das Moleculargewicht der Schwefelsäure SO^4H^2 ist 98; das der verdünnten Säure von $1{,}_{115}$ sp. Gew. mag = 612 gesetzt werden; zur Auflösung von $0{,}_{2508}$ Eisen sind daher, nach dem Ansatze: $55 : 612 = 0{,}_{2508} : x$

$$x = 2{,}_{74},$$

erforderlich $2{,}_{74}$ g verdünnter Schwefelsäure, oder in runder Zahl 3. Nachdem die zur Aufsammlung des Gases bestimmten Vorrichtungen in Bereitschaft gesetzt sind, wird das in einem Röhrchen enthaltene oder in Pergamentpapier eingewickelte Eisen in die mit dem doppelten Gewichte Wasser weiter verdünnte Säure eingetragen, die Flasche sofort mit dem Korke verschlossen, durch dessen Rohr man das Gas ableitet und durch Schütteln die Entleerung des Glasröhrchens oder der Papierkapsel herbeiführt. Nach Beendigung der Gasentwickelung senkt man die Messröhre so, dass das Wasser in und ausser derselben auf gleicher Höhe steht und liest nun die Cubik-Centimeter ab. Um genau zu sein, müsste man das Gas trocknen und ein Volum auf 0° und Normal-Barometerstand berechnen. Es versteht sich ferner, dass ein Theil des Wasserstoffes sofort wieder zur Reduction von Eisenoxyd verbraucht und der Messung entzogen wird, sofern letzteres vorhanden ist. Nur im entgegengesetzten Falle und unter der Bedingung, dass man den Versuch unter genau gleichen Umständen gleichzeitig mit zuverlässig reinem Eisen ausführt, könnte daher die Messung des Wasserstoffes zu einigermassen vergleichbaren Resultaten führen.

Geschichte. MIQUELARD und QUEVENNE in Paris führten 1840 das reducirte Eisen ein.

III. BINÄRE VERBINDUNGEN
nichtmetallischer Elemente, mit Ausschluss von Säuren und Kohlenwasserstoffen.

---

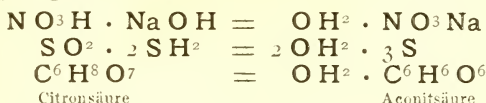
§ 14. WASSER.

Vorkommen. In fester Form als Eis und Schnee; als Krystallwasser in künstlich dargestellten Verbindungen, wie auch in Mineralien. Der Ammoniumalaun enthält 47, die Soda und das officinelle Natriumphosphat über 60, der Gyps $20{,}_8$, viele krystallisirte und amorphe Silicate, z. B. die Zeolithe, der Meerschaum, Serpentin, manche Thone, enthalten 10 bis 20 pC chemisch gebundenes Wasser; noch wasserreicher, bis über 35 pC, sind die Allophane, $SiO^5Al^2 + 5OH^2$.

Flüssiges Wasser nimmt aus dem Erdboden und der Atmosphäre feste und gasförmige Bestandtheile derselben auf; ebenso

sind in dem Wasser der Organismen, das zu ihrem Bestehen nöthig ist, einzelne Bestandtheile derselben aufgelöst. Dampfförmiges Wasser ist in der Luft vorhanden und wird von vielen flüssigen und festen Körpern begierig angezogen und verdichtet.

Bildung. Die Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff erfolgt durch höhere Temperatur, durch Electricität, auch durch Platinschwamm. Chemische Reactionen der allerverschiedensten Art sind sehr gewöhnlich von Wasserbildung begleitet, z. B.:



$$NO^3H \cdot NaOH = OH^2 \cdot NO^3Na$$
$$SO^2 \cdot 2SH^2 = 2OH^2 \cdot 3S$$
$$\underset{\text{Citronsäure}}{C^6H^8O^7} = OH^2 \cdot \underset{\text{Aconitsäure}}{C^6H^6O^6}$$

Zusammensetzung.

2 H	2	11,11	2 Vol. H = 2 × 0,0693	= 0,1381 (Luft = 1,0)
O	16	88,89	1 „ O	= 1,1051
OH²	18	100,00	2 Vol. Wasserdampf	= 1,2441
			1 „ „	= 0,6221
oder (Wasserstoff = 1)			1 „ „	= 9,0

Eigenschaften. Das Gewicht eines Cubik-Centimeters Wasser bei der Temperatur von 4°, wo es die grösste Dichtigkeit besitzt, ist 1 g; auf Wasser als Einheit werden die Gewichte gleicher Raumtheile aller übrigen festen und flüssigen Körper bezogen und als spezifische Gewichte bezeichnet. Für das Eis beträgt dasselbe bei 0° 0,9176, indem gefrierendes Wasser sich mit unwiderstehlicher Gewalt ausdehnt.

Unter dem Luftdrucke von 760 mm siedet das Wasser bei 100°; das Volum des Dampfes beträgt 1700, wenn dasjenige des flüssigen Wassers, welches die 1700 Volumina Dampf geliefert hat, bei 99° gleich 1 gesetzt wird; 1 l Wasserdampf wiegt 0,80475 g bei 0° und 760 mm Luftdruck.

In Schichten von mindestens einigen Metern Mächtigkeit bietet das Wasser eine bläuliche Färbung dar. Die Formen des Eises und des Schnees gehören dem hexagonalen Krystallsystem an.

Bei manchen chemischen Operationen ist im Nothfalle ein stark verunreinigtes Wasser zulässig, welches durch abwechselnde Schichten von Kohle und Sand zu filtriren ist; je nach dem Grade der Verunreinigung und der Leistung derartiger Filtrirvorrichtungen werden letztere mehr oder weniger häufig der Erneuerung bedürftig sein. — Bei der Beurtheilung des Trinkwassers kommen vorzüglich folgende Punkte in Betracht: 1. es muss klar sein und klar bleiben, weder

Geruch noch Farbe zeigen; 2. die Temperatur darf sich nicht allzu sehr von 4° bis 6° im Mittel entfernen; 3. der Geschmack des Wassers hängt hauptsächlich ab von der darin aufgelösten Kohlensäure; fehlt es daran, so mundet das Wasser nicht.

Als Grenzwerthe, welche sich aus vollständiger Analyse des Wassers ergeben, mögen die folgenden gelten: 100 000 Theile Wasser dürfen nicht mehr als 1 Theil Kaliumpermanganat $K\,Mn\,O^4$ zu entfärben im Stande sein. Die Entfärbung beruht auf der Gegenwart organischer Stoffe, welche in Quellwasser oder in Flüssen immer vorhanden, aber erst zu beanstanden sind, wenn ihre Menge ansehnlicher ist, als jenem Verhältnisse entspricht. Chlorüre und Sulfate fehlen ebenfalls sehr selten; 2 bis 3 Theile Chlor, 12 Theile Schwefelsäure $S\,O^4\,H^2$ sind Maxima, welche für 100 000 Theile Trinkwasser ohne Nachtheil nicht überschritten werden dürfen. An Nitraten ist höchstens so viel zulässig, dass auf jene Wassermenge nicht mehr als 1 Th. Salpetersäure $N\,O^3\,H$ kommt; von Nitriten oder Ammoniak dürfen nur Spuren vorhanden sein. Wichtige Aufschlüsse bei der Beurtheilung des Trinkwassers gewährt auch die mikroskopische Untersuchung des bei freiwilliger Verdunstung des Wassers bleibenden Rückstandes.

Beim Eindampfen soll Trinkwasser nicht viel über 50 Th. bei 100° getrockneten Rückstandes von 100 000 hinterlassen. Beim Glühen darf derselbe nicht verkohlen, nicht Ammoniak und nicht saure Dämpfe ausgeben.

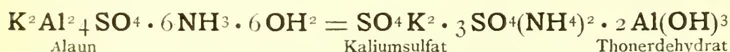
Im Verdampfungsrückstande finden sich hauptsächlich Salze des Calciums und Magnesiums. Um diese schon im Wasser selbst rasch abzuschätzen, benutzt man ihr Verhalten zu Fettsäuren. Tropft man zu dem Wasser zum Beispiel stearinsaures oder palmitinsaures Kalium, d. h. Kaliseife, in verdünntem Weingeist gelöst, so fallen Kalkseife oder Magnesiaseife als unlösliche Niederschläge heraus. Schüttelt man dabei um, so schäumt die Flüssigkeit, sobald ein geringer Ueberschuss von Seifenlösung zugegeben worden war. Die Seifenlösung wird zuvor so titrirt, dass die davon bis zum Eintritte des Schäumens erforderliche Menge die Quantität der im Wasser gelösten Calciumsalze (und Magnesiumsalze) angibt. Man bezieht die Wirkung der Seifenlösung in Deutschland auf Calciumoxyd $Ca\,O$, in Frankreich auf Carbonat $Ca\,C\,O^3$; der Ausdruck deutsche *Härtegrade* des Wassers bedeutet also, wie viel $Ca\,O$ in den Calciumsalzen vorhanden ist. In Trinkwasser dürfen Magnesiumsalze nicht in erheblicher Menge vorkommen; in diesem Falle mag, allerdings ungenau genug, die Gesammtheit des Niederschlages als Calciumsalz berechnet werden. Trinkwasser,

welches mehr als 20 deutsche Grade zeigt, ist verwerflich und auch für viele technische Verwendungen „zu hart“.

Ein geringerer Gehalt besonders an Calciumcarbonat, welches durch Kohlensäure in Lösung gehalten wird, trägt mindestens durch letztere zum Wohlgeschmacke des Wassers bei und verhindert auch dasselbe beim Durchfliessen von Bleiröhren dieses Metall aufzulösen. Reines lufthaltiges Wasser greift das Blei merklich an.

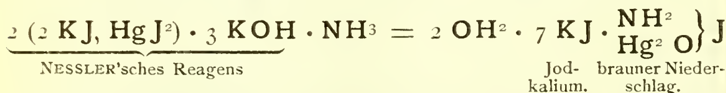
Destillirtes Wasser.

Bei der Receptur und zu analytischen Zwecken kann nur reines Wasser dienen, welches durch Destillation von festen Stoffen befreit wird. Bei Anwesenheit organischer Substanzen könnten möglicherweise flüchtige Zersetzungsproducte mit übergehen; es empfiehlt sich daher, auf 10000 Theile Wasser zuvor 1 Th. Kaliumpermanganat MnO^4K in schwach alkalischer Lösung zuzusetzen, um organische Körper zu zerstören. In den ersten Antheilen des destillirten Wassers sind hauptsächlich Kohlensäure und Ammoniak enthalten, daher erst die folgenden Antheile des Destillates aufgesammelt werden. Das Ammoniak lässt sich von vornherein durch Zusatz von etwas Alaun ausschliessen, indem es unter Fällung von Thonerde als Sulfat gebunden wird:



$$\underset{\text{Alaun}}{K^2Al^2 4SO^4} \cdot 6NH^3 \cdot 6OH^2 = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{SO^4K^2} \cdot 3SO^4(NH^4)^2 \cdot \underset{\text{Thonerdehydrat}}{2Al(OH)^3}$$

Auf freies Ammoniak lässt sich das Wasser vermittelst Sublimatlösung prüfen, in welcher durch ersteres weisser Präcipitat $NHgH^2Cl$ (§ 289) gefällt wird, selbst wenn in 200000 Theilen Wasser nur erst 1 Th. Ammoniak vorhanden ist. Das NESSLER'sche Reagens, eine alkalische Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, gibt eine braune Trübung bei noch geringerem Gehalte des Wassers an Ammoniak:



$$\underbrace{2(2KJ, HgJ^2) \cdot 3KOH}_{\text{NESSLER'sches Reagens}} \cdot NH^3 = 2OH^2 \cdot \underset{\text{Jodkalium.}}{7KJ} \cdot \underset{\text{brauner Niederschlag.}}{\left.\begin{matrix} NH^2 \\ Hg^2O \end{matrix}\right\} J}$$

Gebundenes Ammoniak wird erst durch Destillation des Wassers unter Zusatz von Kali oder Natron frei gemacht, um es durch die genannten Reactionen zu erkennen.

Aufbewahrung. Sobald Luft und Licht Zutritt haben, entwickeln sich selbst im reinsten Wasser allmählich mikroskopische grüne Algen, welche die geringen Mengen Mineralsubstanz, deren

sie bedürfen den Glaswänden entnehmen. Das destillirte Wasser muss in sorgfältig verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Geschichte. Durch CAVENDISH war 1766 die Eigenthümlichkeit des Wasserstoffes erkannt worden; dass bei dessen Verbrennung Wasser entstehe, bemerkten CAVENDISH und PRIESTLEY 1781, WATT 1783. LAVOISIER erläuterte 1783 den Vorgang im Sinne des antiphlogistischen Systems und fand das Wasser dem Gewichte nach zusammengesetzt aus $13,_1$ Wasserstoff und $86,_9$ Sauerstoff. Die richtigen Volumverhältnisse bei der Bildung des Wassers wurden 1805 durch gemeinschaftliche Untersuchung von HUMBOLDT und GAY-LUSSAC ermittelt.

§ 15. JODSCHWEFEL.

Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. sublimirtem Schwefel mit 4 Th. gepulvertem Jod im gläsernen Kolben wird eine Masse von der Farbe des Jods erhalten. Obwohl das Verhältniss 1 zu 4 nahezu den Atomgewichten des Schwefels und Jods entspricht, so entsteht hierbei nicht eine chemische Verbindung. Doch liegt der Schmelzpunkt des Präparates, etwa 60°, tief unter dem des Schwefels 115°) und dem des Jods (114°); durch Weingeist oder Aether, lässt sich das Jod aber ausziehen.

Jodschwefel wird auch in tafelförmigen Krystallen erhalten, wenn man Jodäthyl und Chlorschwefel in geschlossenem Rohre erwärmt:



$$C^2H^5J \cdot SCl = \underset{\text{Chloräthyl}}{C^2H^5Cl} \cdot SJ$$

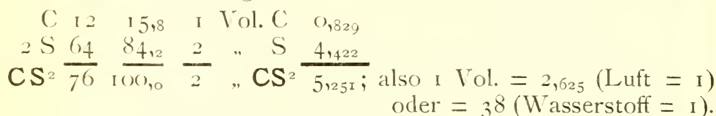
und beim Verdunsten von Lösungen beider Elemente in Schwefelkohlenstoff bilden sich rhombische Krystalle SJ^6, welche aber gleichfalls wenig beständig sind, so dass es sehr fraglich bleibt, ob sich Jod und Schwefel überhaupt chemisch verbinden. Dagegen spricht auch die Unfähigkeit des Broms, sich mit Schwefel zu vereinigen; die Auflösung erfolgt ohne Wärmeentwickelung.

§ 16. SCHWEFELKOHLENSTOFF.

Darstellung. Durch Einwirkung von Schwefeldampf, den man bei mässiger Rothglut in gusseisernen Retorten auf Holzkohle oder Coke leitet. Man erhält nicht die theoretische Ausbeute, weil die Kohle nicht reiner Kohlenstoff ist, so dass neben andern nicht genauer gekannten Verbindungen auch Schwefelwasserstoff SH^2 und Sulfokohlenoxyd CSO entstehen und weil ausserdem Schwefel mit dem Schwefelkohlenstoff verdampft.

Das Rohproduct muss durch Rectification mit Chlorkalk von Schwefelwasserstoff befreit werden; knoblauchartig riechende ölige Stoffe lassen sich durch Schütteln mit fein zertheiltem Kupfer, mit Quecksilber oder Sublimat beseitigen und vollends zurückhalten, wenn dem Schwefelkohlenstoff vor der Rectification ein wenig Paraffin zugesetzt wird. Das Licht wirkt zersetzend auf den Schwefelkohlenstoff; es scheiden sich zum Theil unlösliche Körper ab, zum Theil geht Schwefel in Lösung; für manche Zwecke ist daher eine neue Rectification unmittelbar vor der Verwendung erforderlich.

Zusammensetzung:



C	12	15,8	1 Vol.	C	0,829
2 S	64	84,2	2 „	S	4,422
CS^2	76	100,0	2 „	CS^2	5,251

also 1 Vol. = 2,625 (Luft = 1) oder = 38 (Wasserstoff = 1).

Eigenschaften. Das spec. Gew. beträgt 1,269 bei 15°; Schwefelkohlenstoff bleibt flüssig bei — 110° und siedet bei 47°. Bei mittlerer Temperatur beträgt seine Spannung ungefähr 300 mm; wenn Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunstet, z. B. aus einem offenen Filtrum, so bildet er sehr bald wieder zerfallende Krystalle eines Hydrates. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt zu CO^2 und SO^2, bei Abkühlung der Flamme oder bei Mangel an Sauerstoff entsteht auch wohl CO, Kohlenoxyd, unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelkohlenstoff verändert Lakmuspapier und mit Bleizucker getränkte Streifen nicht; er wirkt giftig.

Dem Schwefelkohlenstoffe kommt ein sehr hohes Lösungsvermögen für manche Substanzen zu, so z. B. für Phosphor, Jod, Schwefel. Im Sonnenlichte oder durch die chemischen Strahlen G — H wird Schwefel aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff in amorpher unlöslicher Modification ausgeschieden; bringt man Schwefelkrystalle in die Lösung, so nimmt der austretende Schwefel die Form der Krystalle an, also entweder rhombische oder monoklinische. Fette, Kautschuk, Gutta Percha, ätherische Öle lösen sich reichlich in Schwefelkohlenstoff, worauf wichtige Industriezweige beruhen.

Schwefelkohlenstoff löst sich in 3 Theilen Weingeist von 85 Gewichtsprocenten bei gewöhnlicher Temperatur und mischt sich beliebig mit Aether, absolutem Alcohol, Chloroform, Brom.

Wird Schwefelkohlenstoff dem Lichte ausgesetzt, so scheiden sich in geringer Menge röthliche Flocken von Einfach-Schwefelkohlenstoff CS aus, welche selbst in kochendem CS^2 nur sehr wenig löslich sind, mit starker kochender Kalilauge aber eine

dunkelbraune Flüssigkeit geben, welche auf Zusatz von Säure Einfach-Schwefelkohlenstoff fallen lässt. Bei 200° zerfällt derselbe in seine Bestandtheile.

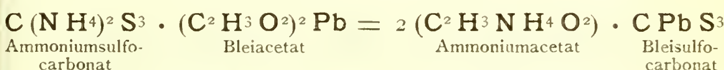
Bei der Aufbewahrung unter Wasser färbt sich der Schwefelkohlenstoff gelblich unter Bildung von geringen Mengen Kohlensäure und Schwefelsäure; im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 150° erhitzt, geht die Zersetzung weiter unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit den in Wasser löslichen Schwefelmetallen zu löslichen Salzen, Sulfocarbonaten:



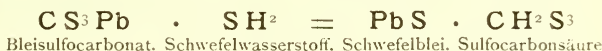
(a) $$CS^2 + (NH^4)^2S = CS^3(NH^4)^2$$
Schwefelammonium — Ammoniumsulfocarbonat

Wird letzteres mit einem Bleisalze gemischt, so entsteht ein rother Niederschlag von Bleisulfocarbonat:



$$C(NH^4)^2S^3 \cdot (C^2H^3O^2)^2Pb = 2(C^2H^3NH^4O^2) \cdot CPbS^3$$
Ammoniumsulfocarbonat — Bleiacetat — Ammoniumacetat — Bleisulfocarbonat

Aus dem Bleisalze lässt sich die Sulfocarbonsäure abscheiden:



$$CS^3Pb \cdot SH^2 = PbS \cdot CH^2S^3$$
Bleisulfocarbonat. Schwefelwasserstoff. Schwefelblei. Sulfocarbonsäure

Diese Sulfocarbonsäure, Sulfokohlensäure, entspricht in ihrem chemischen Verhalten der Kohlensäure CH^2O^3, die jedoch bis jetzt nicht dargestellt werden konnte; auch die Sulfokohlensäure ist keineswegs eine beständige Verbindung. Der Schwefelkohlenstoff ist das Anhydrid derselben, wie CO^2, die sogenannte Kohlensäure, das Anhydrid der eigentlichen, nicht isolirten Kohlensäure.

Die Sulfocarbonate sowohl als die Xanthogenate (s. folgende Seite) der Alkalimetalle entwickeln, z. B. mit saurem Calciumphosphat (Superphosphat) gemischt, reichlich Schwefelkohlenstoff, so dass in jenen Salzen ein Mittel gegen die Reblaus, Phylloxera, gegeben ist, indem der Schwefelkohlenstoff auf diese und wohl die meisten Insecten überhaupt tödtlich wirkt.

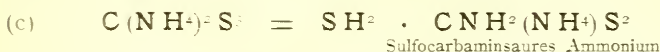
Erkennung des Schwefelkohlenstoffes. Zu dessen Nachweisung dienen folgende Reactionen:

1. Erwärmt man in einem Kölbchen, das mit einem 1 m langen Rückflusskühler versehen ist, 1 Th. Schwefelkohlenstoff sehr gelinde mit 4 Th. starkem Weingeist und 4 Th. concentrirtem Ammoniak, so bildet sich zunächst Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat, Rhodanammonium):



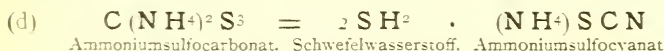
(b) $2 CS^2 + 6 NH^3 = (CNSNH^4)^2 + SH^2 + (NH^4)^2 S$
Schwefelcyanammonium

In der aufgesetzten Röhre zeigen sich Prismen des nach Gleichung (a) entstandenen Sulfocarbonates, welche bald in ansehnliche Krystalle von sulfocarbaminsaurem Ammonium übergehen:

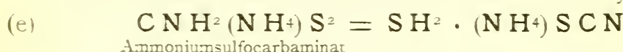


(c) $C(NH^4)^2 S^3 = SH^2 + CNH^2(NH^4)S^2$
Sulfocarbaminsaures Ammonium

Die anfangs röthlichgelbe Flüssigkeit entfärbt sich allmählich und setzt beim Erkalten Krystalle von Schwefelcyanammonium ab, welches sowohl nach Gleichung (b) als auch aus dem Ammoniumsulfocarbonat, dem sulfocarbaminsauren Ammonium, oder nach (f) entstanden sein kann. Beide erstere Verbindungen treten auch in der Flüssigkeit selbst auf und zersetzen sich in folgender Weise:

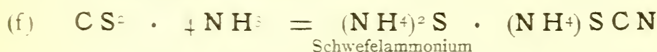


(d) $C(NH^4)^2 S^3 = 2 SH^2 + (NH^4) SCN$
Ammoniumsulfocarbonat. Schwefelwasserstoff. Ammoniumsulfocyanat



(e) $CNH^2(NH^4)S^2 = SH^2 + (NH^4) SCN$
Ammoniumsulfocarbaminat

Bei anderen Mengenverhältnissen des Schwefelkohlenstoffes und des Ammoniaks kann auch folgende Reaction eintreten:



(f) $CS^2 + 4 NH^3 = (NH^4)^2 S + (NH^4) SCN$
Schwefelammonium

Beim Abdampfen der Flüssigkeit zerfällt das Schwefelammonium in $NH^4 SH$ und NH^3, welche sich verflüchtigen, während das Schwefelcyanammonium zurückbleibt. Löst man eine Spur davon in Wasser, fügt eine höchst verdünnte Eisenchloridlösung und ein wenig Aether hinzu, so erhebt sich nach dem Umschütteln die Aetherschicht mit blutrother Farbe über die wässerige Lösung. Die Bildung des Ammoniumsulfocyanates (Rhodanammoniums) erfolgt auch schon, ohne Mitwirkung des Weingeistes, wenn Schwefelkohlenstoff mit wässerigem concentrirtem Ammoniak in geschlossener Flasche erwärmt wird. Mischt man einen einzigen Tropfen Schwefelkohlenstoff mit Weingeist, der mit Ammoniak gesättigt ist, so bleibt beim Abdampfen im Wasserbade ein Rückstand von Schwefelcyanammonium, welcher die Eisenreaction mit aller Schärfe gibt.

2. Sättigt man 3 Volumina absoluten Alcohol mit Aetzkali, fügt 1 Volum Schwefelkohlenstoff bei, schüttelt und mischt weiter 6 Vol. Aether zu, so entstehen farblose Krystalle von *aethylxanthogensaurem Kalium* $\left.\begin{matrix} K \\ C^2H^5O \end{matrix}\right\} CS^2$. Wenn man zu ihrer Auflösung in wenig Wasser alkalisches Kupfertartrat

(FEHLING'sche Lösung) oder Kupfervitriol tröpfelt, so bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag von Cuprisalz, der sich sogleich in schön gelbe Flocken von Cuprosalz verwandelt. In der blauen Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak entsteht durch xanthogensaures Kalium ein rothbrauner Niederschlag. Amylalcohol und andere Alcohole liefern ebenfalls entsprechende Xanthogenate.

Geschichte. LAMPADIUS destillirte 1796 Schwefelkies mit Kohle, um mehr Schwefel zu erhalten. Dabei entstand Schwefelkohlenstoff, den er jedoch erst 1803 wieder darzustellen vermochte und dann als Schwefelalcohol bezeichnete. Weder LAMPADIUS noch CLÉMENT und DÉSORMES, welche 1802 dieselbe Verbindung erhalten hatten, erkannten ihre Zusammensetzung; sie wurde erst 1812 von VAUQUELIN festgestellt, indem er den Schwefelkohlenstoff durch glühendes Kupfer zerlegte; er fand darin 85 bis 86 pC Schwefel und 15 bis 14 pC Kohlenstoff. SCHRÖTTER stellte 1838 zuerst etwas ansehnlichere Mengen Schwefelkohlenstoff dar, aber vorzüglich DEISS (seit 1855) bereitete ihn fabrikmässig zu manchen industriellen Verwendungen, die er selbst auffand, wie z. B. zur Gewinnung der Öle aus Samen und Wolle.

IV. CYANGRUPPE.

§ 17. BITTERMANDELWASSER. AQUA AMYGDALARUM AMARARUM.

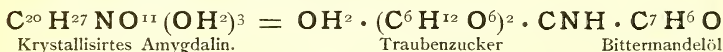
Cyanwasserstoff, C N H, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $26{,}_5$ ° siedet und bei — 15 ° zu einer Krystallmasse erstarrt. Flüssiger Cyanwasserstoff mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; bei gleichen Theilen findet Zusammenziehung und schwache Temperaturerniedrigung statt. In Wasser gelöster Cyanwasserstoff ist die höchst giftige Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, welche sich in vielen Beziehungen der Salzsäure ähnlich verhält, jedoch auf Lakmuspapier nur eine zweifelhafte Röthung hervorzurufen vermag.

Das Bittermandelwasser enthält nach Pharmacopoea Germanica $^1/_{1000}$ Cyanwasserstoff, welcher hier begleitet ist von Bittermandelöl, $C^6 H^5 . C H O$, dem Aldehyd der Benzoësäure.

Darstellung. 12 Th. bitterer Mandeln werden durch Pressen in gelinder Wärme von fettem Öl möglichst befreit, die etwas über 7¼ Th. betragenden Presskuchen gepulvert und mit 80 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Th. Weingeist destillirt. Das Destillat, mindestens 10 Th. wägend, soll in 1000 Th. einen Theil Cyanwasserstoff enthalten.

Bei der Ausführung dieser Vorschrift verursacht der beträchtliche Eiweissgehalt der bittern Mandeln (nahezu ¼ ihres Gewichtes) starkes Schäumen, wodurch leicht die ganze Masse übergetrieben wird. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man 12 Th. des entölten Mandelpulvers in 120 Th. kochendes Wasser einträgt, wodurch die Eiweisskörper in feste Form gebracht, coagulirt werden. Dem abgeseihten Auszuge setzt man nach dem Erkalten 1 Theil Mandelpulver zu, der mit 20 Th. Wasser zur Emulsion angerieben worden war und destillirt, nachdem auch der Weingeist beigefügt worden ist.

Vorgang. Die Hauptbestandtheile des Bittermandelwassers, welche Geruch, Geschmack und Wirkung bedingen, nämlich Blausäure und Benzaldehyd, sind in den bittern Mandeln nicht von vornherein vorhanden. Dieselben enthalten ungefähr 3⅓ pC eines krystallisirbaren geruchlosen Körpers, *Amygdalin.* Diese bittere, nicht giftige Substanz löst sich in 15 Th. kalten und in viel weniger heissen Wassers, dagegen erst in 11 Th. siedenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten, gar nicht in Aether. Wenn das Amygdalin in Wasser gelöst mit ebenfalls in Wasser gelöstem Mandeleiweisse zusammenkommt, so zerfällt das erstere nach folgender Gleichung:

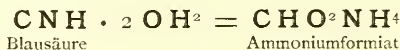


$$C^{20}H^{27}NO^{11}(OH^2)^3 = OH^2 \cdot (C^6H^{12}O^6)^2 \cdot CNH \cdot C^7H^6O$$

Krystallisirtes Amygdalin. Traubenzucker Bittermandelöl

In welcher Weise das Eiweiss den Anstoss zum Zerfalle des Amygdalins gibt, ist unerklärt; auch verdünnte Mineralsäuren wirken beim Kochen ähnlich. Zur Spaltung des Amygdalins reicht eine kleine Menge Eiweiss aus; die oben angeführte verbesserte Vorschrift stützt sich gerade darauf, dass der Gesammtgehalt an Amygdalin, der in 13 Th. Mandeln vorkommt, dem Eiweisse von nur 1 Th. Mandeln dargeboten wird. Letzteres genügt zur Zersetzung, vermag aber nicht mehr in störender Weise zu schäumen.

Die Blausäure ist geneigt, durch den Einfluss wässeriger Alkalien oder starker Mineralsäuren ameisensaures Ammonium (Ammoniumformiat) zu bilden:



$$CNH \cdot 2\,OH^2 = CHO^2NH^4$$

Blausäure Ammoniumformiat

Auch bei Abwesenheit von Alkali treten Spuren von Formiat auf, wie z. B. im Destillate der bittern Mandeln und Kirschlorbeerblätter.

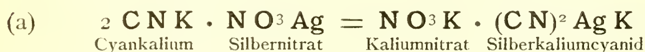
Prüfung. Das Moleculargewicht des Amygdalins ist 511, das der Blausäure = 27. Vorausgesetzt, die nicht entölten Mandeln enthielten die höchste Menge Amygdalin, nämlich $3{,}_{3}$ pC, so müssten 100 Th. derselben $0{,}_{174}$ Blausäure liefern: $511 : 27 = 3{,}_{3} : 0{,}_{174}$. 13 Th. Mandeln würden also $0{,}_{0226}$ Blausäure geben, welche in mindestens 10 Th. Wasser aufgelöst sein werden; 1000 Theile des Destillats können also möglicherweise $2{,}_{26}$ Th. Blausäure, d. h. mehr als das doppelte der oben geforderten Menge enthalten, woraus sich schon die Nothwendigkeit ergibt, den Cyanwasserstoffgehalt des Wassers zu regeln. Wenn auch jener Maximalgehalt in Wirklichkeit nicht leicht erreicht wird, da unter den bittern Mandeln oft süsse vorkommen, oder der Gehalt der bittern selbst geringer ist, so wird doch erfahrungsgemäss in der Regel ein Wasser gewonnen, dessen Blausäuregehalt 1 : 1000 überschreitet.

Die Ermittelung des Cyangehaltes kann sich auf die Thatsache stützen, dass aus Silbernitrat durch Cyanwasserstoff unlösliches Cyansilber gefällt wird. Bei der Zersetzung des Amygdalins geht aber ein Theil des Cyanwasserstoffs, verbunden mit dem Bittermandelöl, über und dieser Cyanwasserstoff-Benzaldehyd wird durch salpetersaures Silber nicht oder nicht sofort zerlegt, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. Wird sogleich mit Salpetersäure wieder angesäuert und Silberlösung zugegeben, so fällt nunmehr die Gesammtmenge des Cyans an Silber gebunden nieder. Durch die Einwirkung der schon erwähnten Spur Ameisensäure wird gleichzeitig eine kleine Menge Silber reducirt:


$$2\,CHO^2Ag = CO^2 \cdot CH^2O^2 \cdot Ag^2$$
ameisensaures Silber. Kohlensäure. Ameisensäure.

Dieses Silber fällt so wenig ins Gewicht, dass es für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden darf. Das Cyansilber wird gesammelt und nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet; es besteht aus: C N 26 und Ag 108 = C N Ag = 134, entsprechend 27 C N H (Blausäure). Da 134 Cyansilber 27 Cyanwasserstoff anzeigen, so gibt 1 Th. des letzteren $4{,}_{963}$ Cyansilber. Es ist also hinreichend genau zu sagen, dass 1000 Th. Bittermandelwasser, welche 5 Th. Cyansilber liefern, 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten.

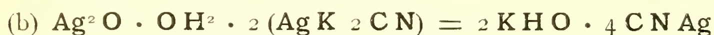
Cyansilber geht mit Cyankalium eine in Octaëdern krystallisirbare Verbindung $(CN)^2KAg$ ein, welche in 8 Theilen Wasser, auch in Weingeist löslich ist und durch Kali (Kaliumhydroxyd) oder durch Chlornatrium nicht zerlegt wird, wohl aber durch Silberoxyd. Wenn daher in einer wässerigen, blausäurehaltigen Flüssigkeit durch Zusatz von KOH in geringem Ueberschusse die Bildung von CNK, Cyankalium, veranlasst wird, so entsteht kein Niederschlag, wenn man Silbernitrat beifügt, sondern folgender Austausch findet statt:



(a) $2\,CNK \cdot NO^3Ag = NO^3K \cdot (CN)^2AgK$

Cyankalium, Silbernitrat, Kaliumnitrat, Silberkaliumcyanid

Auf je 2 Mol. CNH, d. h. auf $2 \times 27 = 54$ Theile Blausäure wird 1 Mol. $NO^3Ag = 170$ Th. in Lösung gehen. So wie dieses Verhältniss überschritten ist, bewirkt jeder Tropfen Silberlösung einen Niederschlag von Silberoxyd, welcher die Zersetzung eines Theiles der aufgelösten Verbindung $(CN)^2AgK$ zur Folge hat:



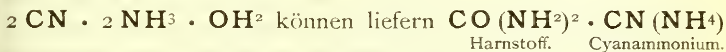
(b) $Ag^2O \cdot OH^2 \cdot 2\,(AgK\,2\,CN) = 2\,KHO \cdot 4\,CNAg$

Das unlösliche Cyansilber zeigt die Beendigung der Reaction (a) an. Da diese durch Chlornatrium nicht gehindert wird, so ist es einfacher, von vornherein eine geringe Menge Chlornatrium zuzusetzen. Nach Beendigung der Reaction (a) findet der erste weiter zufliessende Tropfen Silberlösung nicht mehr unverbundenes Cyankalium vor, wird sich also sofort mit dem Chlornatrium umsetzen: $NaCl \cdot NO^3Ag = NO^3Na \cdot AgCl$. Der Niederschlag von Chlorsilber zeigt daher noch unmittelbarer das Ende der Reaction (a) an.

Der geringe Blausäuregehalt des Bittermandelwassers setzt bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure die Anwendung der Zehntelsilberlösung voraus, d. h. 17 g Silbernitrat zu 1 Liter gelöst. 1 ccm derselben entspricht $0{,}0054$ g Blausäure, weil auf 170 g Silbernitrat 54 g CNH Blausäure kommen und 1 ccm Zehntellösung nur $\frac{170}{10\,000}$ Silbernitrat enthält. Man nimmt 54 g Bittermandelwasser, fügt Aetzkali, eine Spur Kochsalz und einige Cubikcentimeter Weingeist zu, letzteren um eine klare Flüssigkeit zu erhalten, und lässt die Zehntelsilberlösung unter Umrühren zufliessen, bis eben eine bleibende Trübung eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung geben an, wie viel mal $0{,}0054$ g CNH in den untersuchten 54 g Bitter-

mandelwasser enthalten waren d. h. sie drücken den Procentgehalt an Cyanwasserstoff aus, wenn das Komma um 2 Stellen nach links gerückt wird. Gesetzt, es seien $11_{,0}$ C. C. Silberlösung verbraucht worden, so waren in 54 g enthalten $11 \times 0_{,0054} = 0_{,0594}$ g Blausäure, also in 100 g $0_{,11}$. Die verbrauchten C. C. Silberlösung würden direct den Procentgehalt angeben, wenn $0_{,54}$ g Bittermandelwasser zur Prüfung abgewogen worden wären; da 100 mal mehr verwendet wurde, so ist die gefundene Procentzahl durch Verrückung des Kommas mit 100 zu dividiren. 100 g eines Bittermandelwassers von $0_{,11}$ pC. müssen also auf 110 g verdünnt werden, um nach Vorschrift der Pharmacopöe in 1000 Th. nur 1 Th. Cyanwasserstoff zu enthalten. — Bei diesen Prüfungen kann das Bittermandelwasser bequemer gemessen werden, wobei jedoch seinem specifischen Gewichte Rechnung zu tragen ist. Der Weingeistzusatz, welcher die Haltbarkeit der für sich leicht zersetzbaren Blausäure erhöhen soll, verringert das specifische Gewicht des Wassers auf etwa $0_{,98}$. Nach Bestimmung desselben berechnet man wie viele C C Bittermandelwasser abgemessen werden müssen, um 54 g zu geben.

Statt des Silbernitrates kann man sich zur volumetrischen Bestimmung des Cyans auch einer Lösung von $12_{,47}$ g Kupfervitriol in 1 Liter bedienen. Wird dieselbe zu Bittermandelwasser getropft, welchesmit Ammoniak versetzt ist, so verschwindet die zunächst auftretende Blaufärbung, indem leicht lösliches farbloses Cuprocyanammonium entsteht. Ist alles Cyan dazu verwendet, so wird weiter einfliessende Kupferlösung durch das Ammoniak blau gefärbt, das Ende der Reaction also durch einen auffallenden Farbenwechsel sehr scharf bezeichnet. Doch leidet die Sicherheit dieser Methode an dem Übelstande, dass sie in verschiedener Weise verlaufen kann, was bei dem eigenthümlichen Verhalten des Ammoniaks zu Kupfer und der Neigung mancher Cupriverbindungen in Cuproverbindungen überzugehen, nicht überraschend ist. Das Cuprocyanammonium $Cu^2 (CN)^4 2 NH^4$ entsteht vielleicht anfangs, aber jedenfalls löst sich sehr bald CN ab, indem Cuprocyanür Cu CN entsteht und zugleich Harnstoff gebildet wird.



$$2\,CN \cdot 2\,NH^3 \cdot OH^2 \text{ können liefern } \underset{\text{Harnstoff.}}{CO\,(NH^2)^2} \cdot \underset{\text{Cyanammonium.}}{CN\,(NH^4)}$$

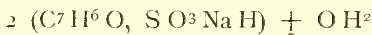
Wenn auch diese Reactionen in so verdünnten Auflösungen der Blausäure, wie sie im Bittermandelwasser vorliegen, in nur geringem Masse eintreten mögen, so gibt doch die Bestimmung vermittelst Kupfer nicht genaue Resultate.

Nach der Zersetzungsgleichung p. 44 muss aus 1 Mol. Amygdalin

$= 511$ hervorgehen 1 Mol. Bittermandelöl $C^7 H^6 O = 106$; enthielten die bittern Mandeln, welche zur Destillation genommen werden, $3{,}_3$ pC Amygdalin, so müssten 100 Th. Mandeln $0{,}_{68}$ ätherisches Öl liefern. Das Destillat beträgt mindestens 80 Theile, wird also zur Auflösung des Öles nicht hinreichen, selbst wenn es beträchtlich weniger, das Destillat dagegen erheblich mehr beträgt. 1 Theil Bittermandelöl bedarf nämlich ungefähr 300 Theile Wasser zur Auflösung; das Destillat wird durch fein zertheiltes Öl trübe, wenn man es damit schüttelt und erst allmählich tritt nach dem Stehen Klärung ein, indem die Öltropfen zu Boden sinken oder auch theilweise in Benzoësäure übergehen, welche noch weniger löslich ist als das Öl.

Nach der Abscheidung des Cyanwasserstoffes tritt der Geruch des Bittermandelöls erst recht deutlich hervor.

In reinem Zustande ist es farblos, von $1{,}_{043}$ spec. Gew., ohne Rotationsvermögen; es siedet bei 180°, geht bei Luftzutritt in Benzoësäure (§ 106) über und verbindet sich wie andere Aldehyde auch mit Bisulfiten. Bittermandelöl, z. B. mit gesättigter Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, liefert sofort Krystallblättchen der Verbindung:



$$2\ (C^7 H^6 O,\ S O^3 Na H) + O H^2$$

Das blausäurefreie Bittermandelöl zeigt nur in starken Dosen schädliche Wirkungen; die Giftigkeit des Bittermandelwassers beruht auf dem Gehalte an Blausäure. Da diese für sich nicht sehr haltbar ist, so wird ein Zusatz von Weingeist bei der Destillation des Bittermandelwassers vorgeschrieben. In verdünnter wässeriger Lösung ist indessen die Blausäure weniger veränderlich; die geringe Menge Weingeist kann von keinem grossem Einflusse auf die Blausäure sein und wird höchstens die Löslichkeit des Öles ein wenig befördern.

Nitrobenzol, $\mathbf{C^6 H^5 (N O^2)}$, eine bei 205° siedende gelbliche, giftige Flüssigkeit von $1{,}_{20}$ spec. Gew. bei 0°, riecht dem Bittermandelöl ähnlich und wird unter dem Phantasienamen *Mirbanöl* besonders zum Parfümiren von Seifen verwendet. Sie löst sich in 1500 Th. Wasser zu einer deutlich *süss schmeckenden* Flüssigkeit; wird dieselbe nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure während einiger Stunden in einem lose verstopften Kölbchen auf 60° gehalten, so büsst sie ihren Geruch nicht ein. Aus Bittermandelwasser, das man gleich behandelt, dampft die Blausäure ab, das Bittermandelöl geht in Benzoësäure über und der Kolbeninhalt verliert seinen Geruch und Geschmack. Hierdurch ist ein mit Nitrobenzol gefälschtes Bittermandelwasser

oder Kirschlorbeerwasser zu erkennen. Man kann dasselbe auch mit Wasserstoff zusammenbringen, wodurch das Nitrobenzol, nicht aber das Bittermandelöl alsbald den Geruch verliert. Zu diesem Zwecke schüttelt man das Wasser mit Zinkfeile, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure bei, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit heissem Weingeist aus, wodurch man *Anilinsulfat* $SO^4H^2(C^6H^5NH^2)^2$ in Lösung bringt. Nach dem Verdunsten des Alcohols wird dasselbe in Wasser gelöst und färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk vorübergehend schön violett.

Geschichte. Die schädliche Wirkung der bittern Mandeln wurde schon im Alterthum beobachtet. SCHEELE stellte 1783 (aus Blutlaugensalz) zuerst die Blausäure dar; im Bittermandelwasser wurde sie 1802 durch den Apothekergehülfen BOHN in Berlin erkannt. Dass die Blausäure giftig ist, zeigte jedoch erst GEHLEN 1803.

Das Amygdalin, 1837 von WÖHLER und LIEBIG entdeckt, war das erste Beispiel einer Verbindung, welche durch Spaltung Zucker liefert.

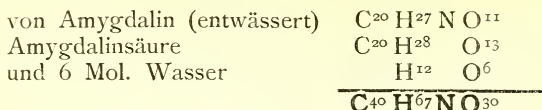
§ 18. KIRSCHLORBEERWASSER.

Darstellung. 12 Th. frischer zerschnittener und zerquetschter Blätter des *Prunus Lauro-Cerasus* L werden mit 36 Wasser und 1 Weingeist der Destillation unterworfen und 10 Theile Destillat gesammelt oder so viel, dass das Product in 1000 Th. 1 Theil Cyanwasserstoff enthält.

Vorgang. Der Körper, welcher in den Kirschlorbeerblättern das blausäurehaltige Benzaldehyd, Kirschlorbeeröl, liefert, ist das amorphe hygroscopische *Laurocerasin*, dessen Spaltung in der lebenden unverletzten Pflanze nicht stattfindet; der Strauch haucht keine Blausäure aus, wohl aber lässt sich das Auftreten derselben in folgender Art erkennen, so wie ein Blatt auch nur mit einer Nadel gestochen wird. Taucht man einen Streifen Papier in eine Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) und bestreicht ihn nach dem Trocknen mit einem frischen weingeistigen Auszuge des Guaiakholzes, so nimmt er durch die geringste Spur Blausäure oder gelöster Cyanmetalle blaue Farbe an. Auf so hergerichtetes Papier wirkt ein unverletzter Kirschlorbeerzweig nicht, aber die Blaufärbung beginnt nach der geringsten Verletzung der Rinde oder eines Blattes.

Vermuthlich wird das Laurocerasin durch einen in Folge der Verletzung aus besonderen Zellen austretenden Eiweisskörper in ähnlicher Weise gespalten wie das Amygdalin der

bittern Mandeln. Das Laurocerasin lässt sich mit Wahrscheinlichkeit auffassen als einschliessend die Elemente



von Amygdalin (entwässert)	$C^{20} H^{27} N O^{11}$
Amygdalinsäure	$C^{20} H^{28} O^{13}$
und 6 Mol. Wasser	$H^{12} O^{6}$
	$\mathbf{C^{40} H^{67} N O^{30}}$

Amygdalinsaures Baryum wird erhalten durch Kochen von Amygdalin mit Barytwasser; aus der Auflösung fällt man das Baryum als Sulfat, worauf nach vorsichtigem Eindampfen hygroscopische Kryställchen der Amygdalinsäure anschiessen.

Durch das Eiweiss der süssen Mandeln (Emulsin) wird das Laurocerasin langsamer zersetzt als das Amygdalin; wenn ersteres auch nur 1 Mol. Cyanwasserstoff liefert, so würden $38_{,5}$ Theile Laurocerasin 1 Th. Cyanwasserstoff erzeugen:

$$\underset{\text{Blausäure}}{27} : \underset{\text{Laurocerasin}}{1041} = 1 : x$$
$$x = 38_{,5}$$

Nach dem Trocknen liefern die Kirschlorbeerblätter nur noch wenig Blausäure und Benzaldehyd.

Es gibt noch eine grosse Anzahl Pflanzen der verschiedensten Familien, welche ebenfalls blausäurehaltige Destillate liefern und vielleicht auch Laurocerasin enthalten.

Die beiden Hauptbestandtheile des Kirschlorbeeröles sind dieselben, wie die des Bittermandelöles, doch wird ersteres oft von rother Farbe erhalten oder nimmt sie bald an.

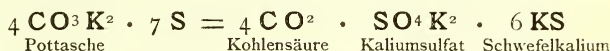
Die *Prüfung* wird in derselben Weise ausgeführt, wie die des Bittermandelwassers. Die Kirschlorbeerblätter liefern im Durchschnitt $0_{,120}$ bis $0_{,170}$ pC Cyanwasserstoff, 12 Theile also ungefähr $0_{,017}$ N C H, welche in mindestens 10 Th. Destillat enthalten sein, also in den meisten Fällen mehr als den vorgeschriebenen Gehalt darstellen werden. Nach der Verdünnung auf $^{1}/_{1000}$ Blausäuregehalt ist das Destillat arzneilich dem Bittermandelwasser gleich zu achten.

Geschichte. Die Giftigkeit der Kirschlorbeerblätter war im vorigen Jahrhundert wohl bekannt und das Kirschlorbeerwasser seit 1773 gebräuchlich; der Apotheker SCHRADER in Berlin zeigte 1803, dass es Blausäure enthalte.

§ 19. FERROCYANKALIUM.

Bildung. Wenn man stickstoffreiche organische Stoffe mit Pottasche glüht, so wird aus einem Theile der letzteren Kalium reducirt und gleichzeitig findet Vereinigung des Stickstoffes mit Kohlenstoff zu Cyan statt, welche sich ebenfalls nur auf einen geringen Theil des in Arbeit genommenen Stickstoffes beschränkt. Cyan und Kalium treten vorwiegend zu Cyankalium K C N zusammen, welches bei Luftabschluss unter den in Frage stehenden Umständen die Schmelzhitze ohne Zersetzung aushält, so dass es z. B. aus der erkalteten Masse durch kochenden Weingeist von 50 Gew. Proc. Alcoholgehalt ausgezogen werden kann.

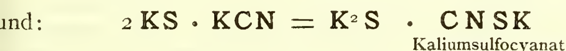
Die in der Industrie zur Darstellung des Ferrocyankaliums verwendeten thierischen Stoffe enthalten bis gegen 4 pC. Schwefel; ausser Cyankalium bildet sich daher in der Schmelze auch eine geringe Menge Kaliumsulfocyanat neben Schwefelkalium:



$$4\,CO^3K^2 \cdot 7\,S = 4\,CO^2 \cdot SO^4K^2 \cdot 6\,KS$$

Pottasche — Kohlensäure — Kaliumsulfat — Schwefelkalium

und:



$$2\,KS \cdot KCN = K^2S \cdot CNSK$$

Kaliumsulfocyanat

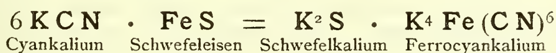
Schwefelkalium **K² S**, gemengt mit anderen Sulfiden des Kaliums, wird auch aus dem Kaliumsulfat der rohen Pottasche gebildet:



$$K^2SO^4 \cdot 2\,C = 2\,CO^2 \cdot K^2S$$

Die Schmelzung geschieht in eisernen Gefässen, sogenannten Birnen oder Muffeln, auf welche das Schwefelkalium, auch wohl zum Theil das Schwefelcyankalium, stark einwirkt und Schwefeleisen bildet; letzteres wird durch Zusatz von Eisenfeile oder Hammerschlag zu der Beschickung befördert.

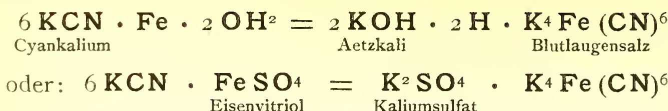
Nach dem Schmelzen wird das Cyankalium in wässeriger Lösung durch das Schwefeleisen rasch in Ferrocyankalium verwandelt:



$$6\,KCN \cdot FeS = K^2S \cdot K^4Fe(CN)^6$$

Cyankalium — Schwefeleisen — Schwefelkalium — Ferrocyankalium

Aber auch ohne die Vermittelung des Schwefeleisens erfolgt die Bildung des Blutlaugensalzes (Ferrocyankalium) sehr leicht, wenn die Auflösung der Schmelze, die „Blutlauge“, mit Eisen oder einem Eisensalze digerirt wird:



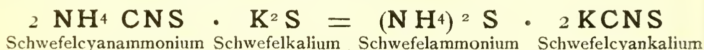
$$6\,KCN \cdot Fe \cdot 2\,OH^2 = 2\,KOH \cdot 2\,H \cdot K^4 Fe(CN)^6$$

Cyankalium — Aetzkali — Blutlaugensalz

oder: $$6\,KCN \cdot FeSO^4 = K^2SO^4 \cdot K^4 Fe(CN)^6$$

Eisenvitriol — Kaliumsulfat

Bei der Leichtigkeit, womit sich nach § 16 p. 42 der Schwefelkohlenstoff in Schwefelcyanammonium überführen lässt, ist es denkbar, auf letzteres die Gewinnung von Blutlaugensalz zu stützen. Schwefelcyanammonium wird zunächst durch Schwefelkalium in Schwefelcyankalium verwandelt:



$$2\,NH^4CNS \cdot K^2S = (NH^4)^2S \cdot 2\,KCNS$$

Schwefelcyanammonium — Schwefelkalium — Schwefelammonium — Schwefelcyankalium

Letzteres mit Eisen geglüht liefert Ferrocyankalium:



$$6\,KCNS \cdot 6\,Fe = 5\,FeS \cdot K^2S \cdot K^4 Fe(CN)^6$$

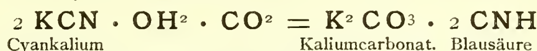
Schwefeleisen — Blutlaugensalz

Doch ist dieses Verfahren noch nicht in fabrikmässigem Betriebe üblich.

Darstellung. Zur Fabrikation des Ferrocyankaliums dienen die verschiedensten thierischen Rohstoffe, z. B. Haare, Hörner, Klauen, Hufe, Abfälle von Wolle und Leder, heutzutage kaum mehr das Blut, welches jetzt zur Darstellung von Thierkohle und Eiweiss lohnendere Verwendung findet. Der Stickstoffgehalt jener Materialien schwankt zwischen 4 bis 16 pC. Man beginnt mit der Verkohlung derselben in gusseisernen Kesseln, durch deren Deckelröhren der grösste Theil des Stickstoffes in Form von Ammoniak und Ammoniumcarbonat weggeht und zu besonderer Verarbeitung aufgefangen wird. Der Rückstand, dessen Gewicht und Beschaffenheit je nach der während der Verkohlung eingehaltenen Temperatur sehr verschieden ausfällt, beträgt gewöhnlich 30 bis 40 pC. und enthält noch ungefähr 5 pC. Stickstoff.

Das Verhältniss der dieser Kohle zuzusetzenden Pottasche richtet sich nach dem Stickstoffgehalte der erstern; häufig werden gleiche Theile Pottasche und verkohlter Thierstoffe genommen und etwa $^1/_{20}$ der Gesammtmasse an Eisen zugegeben. Die Kohle gemengt mit dem Eisen, sofern dergleichen von vornherein zugesetzt wird, trägt man nach und nach in die glühende Pottasche ein; es gelingt dadurch, die sehr lebhafte Einwirkung zu regeln und das Übersteigen der Schmelze zu verhüten. Der Zusatz des Eisens, trägt sehr zur Schonung der eisernen Gefässe bei, obwohl dieselben trotzdem stark angegriffen werden.

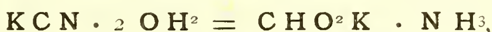
Nachdem die Masse gründlich gemischt und vollkommen in Fluss gerathen ist, wird sie während des Erkaltens ausgeschöpft. An der Luft beginnt sie bald zu zerfliessen, Kohlensäure anzuziehen und Cyanwasserstoff und Ammoniak zu entwickeln:



$$2\,KCN \cdot OH^2 \cdot CO^2 = K^2CO^3 \cdot 2\,CNH$$

Cyankalium — Kaliumcarbonat. Blausäure

Man laugt daher die Schmelze sehr rasch mit heissem Wasser aus, aber immerhin findet beim Eindampfen der Blutlauge unvermeidlich Ammoniakentwickelung statt, besonders wenn dem Cyankalium nicht genug Eisen dargeboten wird. Das Ammoniak entsteht auf Kosten des Cyankaliums beim Kochen mit Wasser:



$$KCN \cdot 2\,OH^2 = CHO^2K \cdot NH^3,$$

Ameisensaures Kalium.

sein Auftreten trägt dazu bei, die Ausbeute an Ferrocyankalium weit unter das Mass herabzudrücken, welches der in Arbeit genommenen Menge Pottasche und dem Stickstoffgehalte des Materiales entspräche; ebenso wirkt auch das Schwefelcyankalium, welches nur zum kleinern Theil entschwefelt und in Ferrocyankalium übergeführt wird.

Auf den Gang und das Ergebniss der Fabrikation hat die vorherige Verkohlung der Thierstoffe nicht besonderen Einfluss; ob dieselbe ausgeführt wird oder unterbleibt, ist Sache der ökonomischen Berechnung.

Die zuerst erhaltenen Krystalle des Salzes werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Zusammensetzung.

Fe	56	15,2	Krystallisirt		
4 K	156	42,4	$K^4Fe(CN)^6$	368	87,2
6 CN	156	42,4	$3\,OH^2$	54	12,8
$K^4Fe(CN)^6$	368	100,0	$K^4Fe(CN)^6 + 3\,OH^2$	422	100,0

Eigenschaften. Je reiner die Lauge ist, um so dunkler gelbe Krystalle werden erhalten; kleinere oder weniger reine pflegen heller gefärbt zu sein. Das Salz ist geneigt, in grossen Octaëdern des quadratischen Systems mit stark entwickelter basischer Endfläche aufzutreten, welche von weicher blätteriger Beschaffenheit und 1,83 spec. Gew. sind. Sie lösen sich in 4 Th. Wasser von 15°, in 2 Th. bei Siedhitze, nicht in Weingeist auf; die salzig schmeckende Auflösung ist nicht giftig.

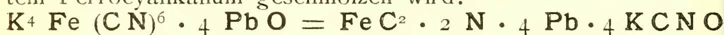
Von 60° ab verliert das Salz an Gewicht; aus kleinern Mengen entweicht das Krystallwasser bei 100° vollständig, wenn man das Pulver umrührt.

Bei abgehaltener Luft schmilzt das entwässerte Blutlaugensalz vor der Glühhitze und zersetzt sich:



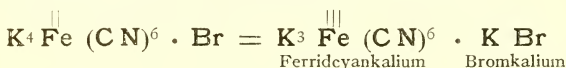
$$K^4 Fe (CN)^6 \text{ gibt } \underset{\text{Kohleneisen.}}{FeC^2} \cdot \underset{\text{Stickstoff.}}{2\,N} \cdot \underset{\text{Cyankalium}}{4\,KCN}$$

Bei Luftzutritt entsteht cyansaures Kali, welches sich noch leichter bildet, wenn z. B. Bleioxyd mit gepulvertem entwässertem Ferrocyankalium geschmolzen wird:



$$K^4 Fe (CN)^6 \cdot 4\,PbO = FeC^2 \cdot 2\,N \cdot 4\,Pb \cdot 4\,KCNO$$

Durch Chlor oder Brom wird dem in Wasser gelösten Ferrocyankalium in der Kälte K entzogen; es geht dadurch in Ferridcyankalium, *rothes Blutlaugensalz*, über:

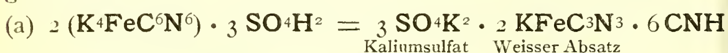


$$K^4 \overset{II}{Fe} (CN)^6 \cdot Br = \underset{\text{Ferridcyankalium}}{K^3 \overset{III}{Fe} (CN)^6} \cdot \underset{\text{Bromkalium}}{K\,Br}$$

Ein Überschuss von Brom oder Chlor gibt ein grünes, niederfallendes Pulver (Berlinergrün) $Fe\,Fe^2 (CN)^8$, welches leicht in Berlinerblau übergeht und auch schon aus Blutlaugensalz bei längerer Einwirkung von Säuren entsteht; schliesslich scheint sich die Verbindung $K^2 Fe (CN)^6$ zu bilden.

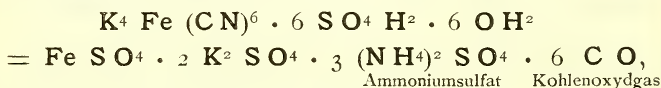
Im gelben Blutlaugensalz ist das Eisen zweiwerthig $\overset{II}{Fe}$, wie in den Eisenoxydulsalzen enthalten, nämlich mit 2 CN verbunden; im rothen Blutlaugensalze dreiwerthig $\overset{III}{Fe}$, wie in den Oxydsalzen. Hier kommen 3 CN auf 1 At. Eisen.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Ferrocyankalium die Hälfte des Cyangehalts in Form von Blausäure freigemacht:



$$\text{(a)}\quad 2\,(K^4FeC^6N^6) \cdot 3\,SO^4H^2 = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,SO^4K^2} \cdot \underset{\text{Weisser Absatz}}{2\,KFeC^3N^3} \cdot 6\,CNH$$

Concentrirte Schwefelsäure wirkt ganz anders:



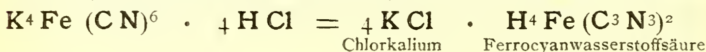
$$K^4 Fe (CN)^6 \cdot 6\,SO^4 H^2 \cdot 6\,OH^2$$
$$= Fe\,SO^4 \cdot 2\,K^2 SO^4 \cdot \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{3\,(NH^4)^2 SO^4} \cdot \underset{\text{Kohlenoxydgas}}{6\,CO},$$

indem der Cyanwasserstoff augenblicklich zerfällt:



$$2\,CNH \cdot SO^4 H^2 \cdot 2\,OH^2 = 2\,CO \cdot (NH^4)^2 SO^4$$

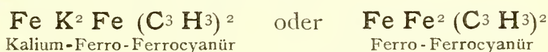
Fügt man bei völligem Abschlusse von Sauerstoff einer kalten Lösung von Ferrocyankalium in 5 Th. Wasser reine concentrirte Salzsäure zu und schüttelt mit Aether, so scheiden sich Krystallblättchen von Ferrocyanwasserstoffsäure aus:



$$K^4 Fe (CN)^6 \cdot 4\,HCl = \underset{\text{Chlorkalium}}{4\,KCl} \cdot \underset{\text{Ferrocyanwasserstoffsäure}}{H^4 Fe (C^3 N^3)^2}$$

Man löst die Masse in Weingeist und mischt langsam Äther bei, wodurch weisse geruchlose, stark sauer schmeckende Krystalle der Säure erhalten werden, welche nach dem Trocknen in geschlossenem Gefässe beständig sind. An der Luft, besonders rasch in erwärmter Lösung, zersetzt sich die Säure unter Entwickelung von Cyanwasserstoff. Ihre Salze, in denen 4 **H** durch Metalle, und zwar durch eines oder gleichzeitig durch mehrere ersetzt sind, zeichnen sich meist durch Haltbarkeit aus, wie das Ferrocyankalium zeigt.

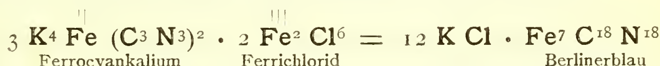
In Eisenoxydulsalzlösungen erzeugt Ferrocyankaliumlösung bei Luftabschluss weisse Niederschläge, worin statt H^4 entweder $K^2 \overset{||}{Fe}$ oder $\overset{||}{Fe^2}$ enthalten ist:



$$\text{Fe K}^2\text{ Fe (C}^3\text{ H}^3)^2 \quad \text{oder} \quad \text{Fe Fe}^2\text{ (C}^3\text{ H}^3)^2$$

Kalium-Ferro-Ferrocyanür — Ferro-Ferrocyanür

Die erstere Verbindung ist dieselbe, welche durch verdünnte Schwefelsäure nach Gleichung (a) p. 54 entsteht; beide oxydiren sich bei Sauerstoffzutritt sogleich zu blauen Ferrid-Ferrocyanüren. Eine solche Verbindung ist das *Berlinerblau* $Fe^7 C^{18} N^{18} = \overset{|||}{Fe^4} (\overset{||}{Fe} C^6 N^6)^3$, das durch Ferrocyankalium in Ferrisalzen niedergeschlagen wird:



$$3\ K^4 \overset{||}{Fe}\ (C^3 N^3)^2 \cdot 2\ \overset{|||}{Fe^2}\ Cl^6 = 12\ K\ Cl \cdot Fe^7\ C^{18}\ N^{18}$$

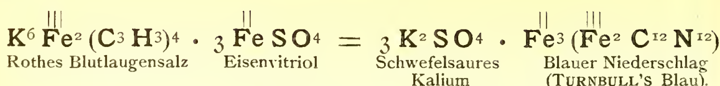
Ferrocyankalium — Ferrichlorid — Berlinerblau

$Fe^7 C^{18} N^{18}$ ist zu betrachten als $\overset{||}{Fe^3}\ 2\ \overset{|||}{Fe^2}\ (C^3 N^3)^6$

d. h. 3 Molekel Ferrocyanwasserstoffsäure, worin 12 H durch 4 At. dreiwerthigen Eisens ersetzt sind.

Das Eisen ist in der Ferrocyanwasserstoffsäure, in ganz anderer Weise enthalten, als etwa im Eisenvitriol oder Eisenchlorür (Ferrochlorür); es lässt sich weder in der Eisenblausäure (Ferrocyanwasserstoffsäure) noch in den löslichen Salzen derselben auf nassem Wege durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisenoxydul nachweisen.

Aus dem schon erwähnten rothen Blutlaugensalze, Ferridcyankalium, kann ebenfalls die entsprechende Säure $H^3 Fe (C^3 N^3)^2$ oder $H^6 Fe^2 (C^3 H^3)^4$ in Krystallen erhalten werden. Die Auflösungen ihrer Salze liefern mit Ferrosalzen, nicht Ferrisalzen, blaue Niederschläge, worin H^6 durch 3 At. zweiwerthigen Eisens 3 $\overset{||}{Fe}$, ersetzt sind:



$$K^6 \overset{|||}{Fe^2} (C^3 H^3)^4 \cdot 3 \overset{||}{Fe} SO^4 = 3 K^2 SO^4 \cdot \overset{||}{Fe^3} (\overset{|||}{Fe^2} C^{12} N^{12})$$

Rothes Blutlaugensalz — Eisenvitriol — Schwefelsaures Kalium — Blauer Niederschlag (TURNBULL'S Blau).

Der letzteren Formel scheint jedoch im Grunde auch das Berlinerblau zu entsprechen und der nach der Formel $Fe^7 (C N)^{18}$ darin angenommene Mindergehalt an Eisen (im Vergleiche mit TURNBULL's Blau) nur Folge von Oxydation zu sein. Hiernach würden diese beiden blauen Verbindungen eigentlich zusammenfallen.

Prüfung. Das Blutlaugensalz enthält gewöhnlich Kaliumsulfat, auch wohl Bicarbonat oder Carbonat; seine Lösung in 20 Wasser wird alsdann durch Baryumsalze gefällt werden, alkalisch reagiren und auf Zusatz von Säuren brausen. Sind diese Verunreinigungen so unbedeutend, dass durch Baryt nur eben eine Trübung entsteht, so wird sich das Salz durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. — Der wirkliche Gehalt an Ferrocyankalium wird vermittelst Kaliumpermanganatlösung titrirt, indem man durch Salzsäure aus einer gewogenen Menge Blutlaugensalz die Ferrocyanwasserstoffsäure in Freiheit setzt und sie durch das Permanganat zu Ferridcyanwasserstoffsäure oxydirt:



$$2 H^4 Fe (C^3 N^3)^2 \cdot O = OH^2 \cdot H^6 Fe^2 (C^3 N^3)^4$$

Die Ausführung geschieht wie die Bestimmung des Ferrosulfates im Eisenvitriol.

Geschichte. DIESBACH erhielt 1710 zufällig Berlinerblau, indem er alkalische Abfälle, die ihm von DIPPEL überlassen worden waren, mit Eisenvitriol zusammenbrachte. DIPPEL ermittelte die Bedingungen, unter denen das Alkali die Eigenschaft erhalten hatte, den blauen Niederschlag zu erzeugen, dessen Darstellung er geheim hielt. SAGE 1772 und BERGMAN 1775 gaben an, dass das Blutlaugensalz, das blau fällende Princip, in fester Form isolirt werden könne; SCHEELE schlug es 1784 aus wässeriger Lösung mit Weingeist nieder. GAY-LUSSAC stellte 1815 das Cyan dar.

§ 20. FERROCYANZINK.

Darstellung. 4 Theilen Zinksulfat, gelöst in 90 Wasser, werden 3 Ferrocyankalium in 30 Wasser beigemischt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt und die darüber stehende

Flüssigkeit nur noch wenig trübe erscheint, wird diese abgezogen, filtrirt, der zuletzt aufgegebene Niederschlag ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

Vorgang. Die 4 At. Kalium des Ferrocyankaliums werden durch 2 At. Zink verdrängt, wenn lösliche Zinksalze mit Ferrocyankalium zusammenkommen; 1 Mol. Ferrocyankalium = 422; 2 Mol. Zinksulfat $Zn\,S\,O^4 + 7\ O\,H^2 = 2 \times 287 = 574$. — $422 : 3 = 574 : x$

$$x = 4{,}08$$

Die obige Vorschrift enthält also einen unerheblichen Überschuss an Ferrocyankalium; die Umsetzung erfolgt, vom Wasser abgesehen, nach der Gleichung:



$$K^4 Fe (C\,N)^6 \cdot 2\,S\,O^4 Zn = 2\,S\,O^4 K^2 \cdot Zn^2 Fe (C\,N)^6$$

Zusammensetzung.		
$2\ Zn$	130	32,8
Fe	56	14,1
$6\ C\,N$	156	39,4
$3\ O\,H^2$	54	13,7
$Zn^2 Fe (C^3 N^3)^2 + 3\ O\,H^2$	396	100,0

Eigenschaften. Ferrocyanzink ist ein weisses geruchloses amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Ammoniak oder verdünnten Säuren löst.

Beim Glühen im Glasrohr entweichen brennbare alkalische Dämpfe von Cyanammonium; der Rückstand enthält Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kohlenstoffeisen, auch wohl, wie es scheint, Kohlenstoffzink und hinterlässt beim Auflösen in Salzsäure braune kohlige Flocken. Da es nur schwer gelingt, das Präparat von den letzten Spuren mit niedergerissenen Blutlaugensalzes oder Kaliumsulfates zu befreien, so pflegt der Glührückstand alkalisch zu reagiren.

Beim Kochen mit etwas stärkerer Schwefelsäure oder Salzsäure gibt das Ferrocyanzink Blausäure und Berlinerblau.

Das Ferrocyanzink ist nicht giftig und kann durch die eben hervorgehobenen Eigenschaften leicht von dem gefährlichen Cyanzink unterschieden werden.

CYANZINK.

Darstellung. Cyanzink wird als amorpher Niederschlag erhalten, wenn Cyanwasserstoffsäure in Zinkacetat-Lösung oder Cyankalium in die Auflösung eines Zinksalzes gegossen wird. Zinkoxyd, das man mit Blausäure schüttelt, verwandelt sich

ebenfalls in Cyanzink. Es ist ein weisses geschmackloses Pulver von der Formel **Zn** $(CN)^2$, das sich schon in Essigsäure unter Entwickelung von Blausäure löst und giftig wirkt. Cyanzink löst sich, im Gegensatze zum Ferrocyanzink, in Ammoniak, indem Doppelcyanüre und Zinkoxyd-Ammoniak entstehen; Ammoniaksalze lösen beim Erwärmen das Cyanzink ebenfalls leicht auf.

Beim Glühen im Glasrohre entweicht Cyan; der schwärzliche Rückstand enthält immer noch unzersetztes Cyanzink und gibt beim Uebergiessen mit Salzsäure Blausäure.

§ 21. SENFÖL. — OLEUM SINAPIS.

Darstellung. Aus gepulvertem, von fettem Öle befreitem oder auch nicht entöltem Samen des schwarzen Senfs *Brassica nigra* Koch; ebenso gut dient auch der indische oder Sarepta Senf, *Brassica juncea* Hooker et Thomson.

Die Samen werden mit ungefähr 6 Th. kalten Wassers ein geweicht und hierauf der Destillation unterworfen, so lange Ö übergeht; kupferne Blasen sind in Betracht des Schwefelgehalte des Öles hierbei nicht verwendbar.

Man erhält $^1/_2$ bis $^3/_4$ pC Öl und reinigt es durch Zusammenschütteln mit gepulvertem Chlorcalcium, Abgiessen und Rectificiren. Das mit Senföl gesättigte Wasser wird mit Vortheil zur nächsten Destillation verwendet.

Vorgang. Der Keim der Senfsamen enthält das krystallisirbare *Sinigrin*, auch *myronsaures Kalium* genannt, welche in wässeriger Lösung mit dem ebenfalls gelösten Eiweisskörper (Myrosin) des Senfs zusammengebracht eine Spaltung erleidet, woraus erst das Senföl hervorgeht.

Es entsteht nämlich:

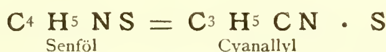
Senföl	$C^4 H^5 N S$
Rechtstraubenzucker	$C^6 H^{12} O^6$
und Kaliumbisulfat	$H K S O^4$,
deren Elemente zu Sinigrin	$\mathbf{C^{10} H^{18} K N S^2 O^{10}}$

verbunden waren. Auffallender Weise geht hiernach der Zerfall des Sinigrins ohne Wasseraufnahme vor sich.

Die Bedingungen zu dieser Spaltung des Sinigrins sind ähnlich denjenigen beim Auftreten des Bittermandelöles (§ 1 p. 44). Die Samen müssen zerkleinert, d. h. von der Umhüllung durch die sehr dichte Samenschale befreit sein und anfang in kaltes Wasser gebracht werden. Unterwirft man sie unze

kleinert der Destillation oder trägt man das Pulver sogleich in siedendes Wasser oder in Weingeist, in stark alkalisches, oder in stark saures Wasser, so wird kein Senföl gebildet; auch durch Salicylsäure oder Phenol kann die Senfölbildung gehemmt werden.

Durch Auskochen der gepulverten Samen mit Weingeist von 80 Gewichtsprocenten Alcohol wird Sinigrin in Lösung gebracht: die daraus gewonnenen geruchlosen Krystallnadeln sind unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, geben aber mit Wasser eine neutrale Lösung von kühlendem, bitterem Geschmacke. Mit gelöstem Senfeiweiss (Myrosin) zusammengebracht, welches aus den von Sinigrin befreiten Samen oder aus weissem Senf dargestellt wurde, nimmt die Sinigrinlösung sofort in der Kälte, sogar bei 0°, Senfölgeruch und wegen des Bisulfates stark saure Reaction an; bisweilen scheidet sich auch durch theilweise Zersetzung des Senföles Schwefel in milchiger Form aus:



$$\underset{\text{Senföl}}{C^4 H^5 NS} = \underset{\text{Cyanallyl}}{C^3 H^5 CN} \cdot S$$

Es ist nicht möglich, eine Spaltung des Sinigrins in der Art durchzuführen, dass Kali und eine Säure entstände, welche die übrigen Elemente des Sinigrins enthielte; die Bezeichnung myronsaures Kalium erscheint daher weniger zutreffend für das Sinigrin.

Das Moleculargewicht des Senföles ist = 99, das des Sinigrins = 415; angenommen, der Senf liefere 0,6 pC Senföl, so müsste er entsprechend 2,5 pC Sinigrin geben. In Wirklichkeit gelingt es nicht, mehr als 1/4 dieser Menge in reiner Form abzuscheiden.

Zusammensetzung.	4	C	48	4	Vol.	C Dampf	3,332
	5	H	5	5	„	H Gas	0,346
		N	14	1	„	N Gas	0,970
		S	32	1	„	S Dampf	2,211
$SCN(C^3H^5)$			99	2	Vol.	Senföldampf	6,859
				1	„	„	3,429

Eigenschaften. Das Senföl ist, frisch rectificirt, farblos, sonst gelblich, von eigenthümlichem scharfem Geruch und Geschmack, äusserlich und noch mehr innerlich heftig wirkend. Spec. Gew. 1,036 bei 0°, 1,021 bei 15°, Siedepunkt 148°; es ist ohne Wirkung auf die Polarisationsebene, nicht erstarrungsfähig und löst sich in 900 Th. (nicht in 50!) Wasser von 15° ziemlich klar; frisches Öl löst sich weniger als lange aufbewahr-

tes; mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich immer.

Rührt man eine sehr geringe Menge Senföl ohne zu schütteln und unter steter Abkühlung allmählich in 3 Th. concentrirte Schwefelsäure, so büsst die Mischung den Senfölgeruch ein, gibt schwefelige Säure aus, verdickt sich oder krystallisirt zum Theil nach einigen Stunden, färbt sich aber nur unbedeutend dunkler.

Erwärmt man kurze Zeit 2 Th. Senföl, 1 Th. absoluten Alcohol, 7 Th. Ammoniak von $0{,}_{960}$ spec. Gew. in geschlossenem Rohre auf 100° oder digerirt man das Gemisch bei 40° und concentrirt es nach einigen Stunden im Wasserbade, so schiesst in der Kälte Thiosinammin an:



$$\underset{\text{Senföl}}{C^3H^5CNS} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} = \underset{\text{Thiosinammin}}{C^4H^8N^2S}$$

Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen eine trockene Krystallmasse von Thiosinammin, welchem die Schärfe des Senföls abgeht und nur ein Lauchgeruch zukommt; es schmeckt bitter und ist nicht giftig.

Durch Natrium, welches man in der Kälte mit Senföl knetet, wird letzteres nicht gefärbt, nimmt aber bald Lauchgeruch an. Gibt man Wasser zu, so lässt sich darin mit Nitroprussidnatrium Schwefelnatrium nachweisen; Eisenchloridlösung zeigt *nicht* Bildung von Schwefelcyankalium an. Kalium greift das Senföl weit stärker an und färbt es dunkel. Dampft man einen Tropfen Senföl langsam mit alkoholischem Natron oder Kali zur Trockne ein, so enthält der Rückstand ebenfalls Schwefelmetall. Quecksilberoxyd mit Senföl und Weingeist digerirt, wird bald schwarz; weit langsamer schwärzt sich metallisches Quecksilber.

Prüfung. Aetherische und *fette Oele*, welche dem Senföle zugesetzt wären, würden durch die erwähnte Vermischung mit Schwefelsäure gefärbt werden, besonders wenn derselben vorher unter Abkühlung noch 1 Theil Salpetersäure beigemischt worden war. Manche ätherische Oele würden sich auch durch das ihnen eigene Rotationsvermögen erkennen lassen und das Senföl specifisch leichter machen.

Phenolartige Körper würden sich durch die Färbung verrathen, welche sie in verdünntem weingeistigem Eisenchlorid hervorrufen; Senföl wird dadurch nicht verändert.

Schwefelkohlenstoff, volle 100 Grade niedriger siedend als Senföl, lässt sich abdestilliren, durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure von Senföl befreien und nach § 16 p. 42 erkennen. — *Chloroform* geht bei 62° auch schon über; die geringe

Menge mit verdampften Senföles ist durch concentrirte Schwefelsäure dem Chloroform zu entziehen und dieses durch die Nitrilreaction § 36 nachzuweisen. — Absoluter *Alcohol*, bei 78° siedend, verringert das specifische Gewicht des Senföles zu beträchtlich, um als Fälschungsmittel verwendbar zu sein. Wenn das Destillat eines mit Weingeist versetzten Senföles mit Glycerin geschüttelt wird, so geht derselbe in letzteres über, kann durch Rectification abgeschieden und nach § 28 erkannt werden.

Künstliches Senföl, wenn auch im wesentlichen chemisch mit dem aus Senf erhaltenen übereinstimmend, wirkt schwächer und kann vorerst nicht statt des letztern dienen. Es unterscheidet sich durch den Geruch, welcher in unangenehmer Weise entgegentritt, wenn man einen Tropfen auf Löschpapier verdunsten lässt; derselbe scheint von Schwefelverbindungen (des Allyls?) herzurühren, welche erst bei ungefähr 180° sieden. Nicht leicht kommen in künstlichem Senföl Schwefelkohlenstoff und *Blausäure* vor. Letztere kann durch Schütteln des Oeles mit Wasser in dieses übergeführt und darin erkannt werden, indem man z. B. der Flüssigkeit Aetznatron zusetzt, sie mit Eisenvitriol schüttelt, dem man etwas Eisenchlorid beifügt und hierauf das Gemisch mit Salzsäure übersättigt; bei Gegenwart von Blausäure würde sich nun Berlinerblau abscheiden.

§ 22.

Theoretische Beziehungen. Der Sinn der Reactionen (b) und (c), § 16, p. 42, bleibt derselbe, wenn statt des Ammoniaks ein Monalkylamin wirkt, d. h. ein Ammoniak, worin 1 Atom H durch ein Alkyl (Alcoholradical) verdrängt ist, wie zum Beispiel etwa durch Aethylamin $\overbrace{H \,.\, C^2H^5 \,.\, H}^{N}$ Das letztere tritt nun in die neue Verbindung über; anstatt des Sulfocarbaminates $C\left\{\begin{matrix} NH^2 \\ NH^4 \end{matrix}\right\} S^2 = CS\,(NH^4S)\,NH^2$ bildet sich das entsprechende Alkylaminsalz $C\left(\begin{matrix} NHC^2H^5 \\ NH^3C^2H^5 \end{matrix}\right) S^2 = CS(NH^3C^2H^5S)NHC^2H^5$

Wenn man derartige Verbindungen mit Quecksilbersalzen oder Silbersalzen erwärmt, so scheiden sich Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff ab, während das Alcoholradical theilweise mit CNS, zu sogenanntem *Senföl* verbunden wird, z. B.

$\left.\begin{array}{l} C(NH^2, C^2H^5)^2S^2 \\ C(NH^2, C^2H^5)^2S^2 \end{array}\right\}$ 2 Mol. sulfocarbaminsaures Aethylamin geben mit 2 N O^3 Ag:



$$Ag^2S \cdot SH^2 \cdot 2\,NO^3NH^3(C^2H^5) \cdot 2\,(CSN \cdot C^2H^5)$$

Schwefelsilber — Salpetersaures Aethylamin — Aethylsenföl.

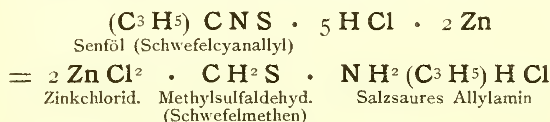
Das Aethylsenföl ist aufzufassen als Verbindung des einwerthigen Aethyls mit dem Stickstoff, dessen 2 übrige Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sind. Letzterer ist seinerseits in Betreff der beiden übrigen Affinitäten auf den Schwefel angewiesen: N — (C^2H^5)



Die verschiedenen Alcoholradicale lassen sich dergestalt mit Schwefelcyan zu „Senfölen“ vereinigen; das aus dem Sinigrin austretende Senföl enthält das Radical Allyl: N — (C^3H^5)



Das entsprechende Monalkylamin, d. h. das Allylamin $\overbrace{H \,.\, C^3H^5 \,.\, H}^{N}$ geht aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Senföl hervor, wenn es in weingeistiger Lösung mit Zink und Chlorwasserstoff zusammengestellt wird:



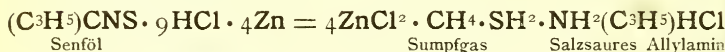
$$(C^3H^5)\,CNS \cdot 5\,HCl \cdot 2\,Zn$$

Senföl (Schwefelcyanallyl)

$$= 2\,ZnCl^2 \cdot CH^2S \cdot NH^2(C^3H^5)\,HCl$$

Zinkchlorid. — Methylsulfaldehyd. (Schwefelmethen) — Salzsaures Allylamin

und nebenbei auch:

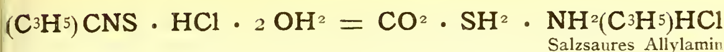


$$(C^3H^5)CNS \cdot 9HCl \cdot 4Zn = 4ZnCl^2 \cdot CH^4 \cdot SH^2 \cdot NH^2(C^3H^5)HCl$$

Senföl — Sumpfgas — Salzsaures Allylamin

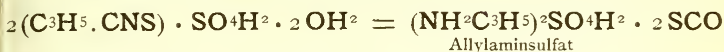
Beim Abdampfen der Auflösung bleibt Zinkchlorid und salzsaures Allylamin; aus letzterem wird durch Destillation des Rückstandes mit Kali die Base frei gemacht und in Oxalsäurelösung aufgefangen. Oxalsaures Allylamin bildet luftbeständige Krystalle, welche leicht weiter gereinigt werden können und reines Allylamin liefern. Dieses riecht nach Lauch und Ammoniak und siedet bei 58 °.

Schon Salzsäure für sich vermag in hoher Temperatur in geschlossenem Rohre das Senföl in derselben Richtung zu zerlegen, ja sogar Wasser allein reagirt ebenso:



$$(C^3H^5)CNS + HCl + 2\,OH^2 = CO^2 + SH^2 + \underset{\text{Salzsaures Allylamin}}{NH^2(C^3H^5)HCl}$$

Bei der Auflösung von Senföl in concentrirter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Allylaminsulfat, ausserdem aber auch Sulfokohlenoxyd (Kohlenoxysulfid):



$$2(C^3H^5.CNS) + SO^4H^2 + 2\,OH^2 = \underset{\text{Allylaminsulfat}}{(NH^2C^3H^5)^2SO^4H^2} + 2\,SCO$$

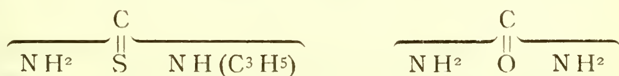
Das Sulfokohlenoxyd lässt sich leicht nachweisen, wenn man das aus der Mischung sich entwickelnde Gas (welches ausserdem auch schwefelige Säure enthält) durch eine mit festem Aetznatron gefüllte Röhre führt. Es bildet sich Natriumcarbonat und Schwefelnatrium:



$$\underset{\text{Sulfokohlenoxyd}}{SCO} + 4\,NaOH = CO^3Na^2 + Na^2S + 2\,OH^2$$

Das Schwefelnatrium erkennt man vermittelst Natriumnitroprussid.

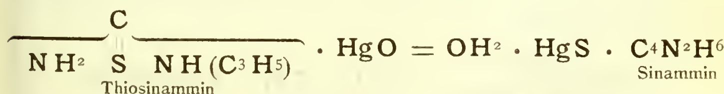
Die Senföle vereinigen sich mit Ammoniak und Alkylaminen zu geschwefelten Harnstoffen, Thioharnstoffen; ein solcher ist das p. 60 erwähnte Thiosinammin, welches sich von dem gewöhnlichen Harnstoffe in leicht ersichtlicher Weise unterscheidet:



$$\overbrace{NH^2 \quad \underset{S}{\overset{C}{\|}} \quad NH(C^3H^5)} \qquad \overbrace{NH^2 \quad \underset{O}{\overset{C}{\|}} \quad NH^2}$$

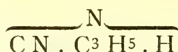
Das Thiosinammin ist wie der Harnstoff durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; seine Krystalle schmelzen bei 74 °. Noch ausgezeichneter krystallisirt der entsprechende mit Hülfe von Anilin $\overset{N}{\overbrace{H\,.\,C^6H^5\,.\,H}}$ (Phenylamin) dargestellte Harnstoff.

Dem Allylthioharnstoff oder Thiosinammin wird durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd der Schwefel entzogen, wobei eine stark alkalische Basis, das *Sinammin*, auftritt:



$$\underset{\text{Thiosinammin}}{\overbrace{NH^2 \quad \underset{S}{\overset{C}{\|}} \quad NH(C^3H^5)}} + HgO = OH^2 + HgS + \underset{\text{Sinammin}}{C^4N^2H^6}$$

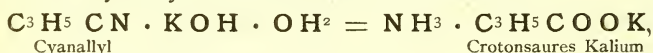
Das Sinammin ist Ammoniak, welches statt eines H die Gruppe Allyl und statt eines zweiten H Cyan enthält:



$$\overbrace{CN\,.\,C^3H^5\,.\,H}^{N}$$

Der Schwefel hat ziemliche Neigung, aus dem Senföle selbst schon auszutreten, wodurch Cyanallyl entsteht. Dieser Zerfall des Öles geht langsam vor sich, wenn es mit Wasser aufbewahrt wird, rascher bei wiederholter Destillation desselben mit Wasser. Das Sinigrin liefert bei der Spaltung unter Umständen auch sogleich Cyanallyl, daher letzteres mitunter im Senföl zu finden ist.

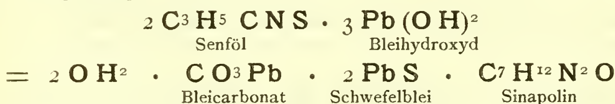
Cyanallyl riecht angenehm lauchartig, schmeckt gewürzhaft, besitzt ein specifisches Gewicht von $0{,}835$ bei $15°$ und siedet bei $119°$. An diesen Eigenschaften kenntlich, würde es im Senföle nachzuweisen sein, wenn man dasselbe nach p. 60) in Thiosinammin verwandelt. Das Cyanallyl würde unverändert flüssig zurückbleiben, wenn das Thiosinammin durch freiwillige Verdunstung auskrystallisirt. Cyanallyl enthaltendes Senföl löst sich reichlicher in Wasser und muss auch ein geringeres specifisches Gewicht zeigen. Beim Erwärmen mit Kali liefert das Cyanallyl Ammoniak und Crotonsäure:



$$\underset{\text{Cyanallyl}}{C^3H^5CN} \cdot KOH \cdot OH^2 = NH^3 \cdot \underset{\text{Crotonsaures Kalium}}{C^3H^5COOK},$$

weshalb das Cyanallyl als *Crotonitril* zu bezeichnen ist.

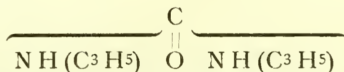
Der Austritt des Schwefels aus dem Senföl wird ferner durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in hohem Grade begünstigt:



$$2\,\underset{\text{Senföl}}{C^3H^5CNS} \cdot 3\,\underset{\text{Bleihydroxyd}}{Pb(OH)^2}$$

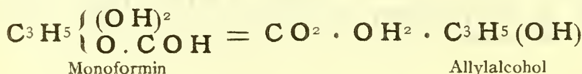
$$= 2\,OH^2 \cdot \underset{\text{Bleicarbonat}}{CO^3Pb} \cdot 2\,\underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} \cdot \underset{\text{Sinapolin}}{C^7H^{12}N^2O}$$

Das Sinapolin ist ein gut krystallisirender Dialkylharnstoff:



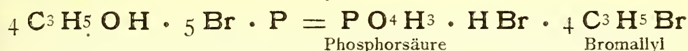
$$\overbrace{NH(C^3H^5)\quad \overset{\|}{O}\quad NH(C^3H^5)}^{C}$$

Erhitzt man 4 Theile Glycerin mit 1 Th. krystallisirter Oxalsäure auf $190°$, so bildet sich neben anderen Producten auch Monoformin, welches alsbald in Allylalcohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt:



$$\underset{\text{Monoformin}}{C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ O\,.\,COH\end{cases}} = CO^2 \cdot OH^2 \cdot \underset{\text{Allylalcohol}}{C^3H^5(OH)}$$

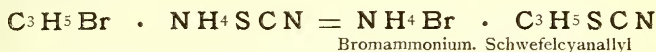
Lässt man Brom und rothen Phosphor auf den Allylalcohol einwirken, so entsteht Bromallyl:



$$4\,C^3H^5OH \cdot 5\,Br \cdot P = PO^4H^3 \cdot HBr \cdot 4\,C^3H^5Br$$

Phosphorsäure — Bromallyl

Letzteres, in Weingeist gelöst, setzt sich bei sehr guter Abkühlung mit Rhodanammonium der Hauptsache nach folgendermaassen um:



$$C^3H^5Br \cdot NH^4SCN = NH^4Br \cdot C^3H^5SCN$$

Bromammonium. Schwefelcyanallyl

Statt des Bromallyls kann auch Jodallyl und statt des Ammoniumsulfocyanats (Rhodanammoniums) das Kaliumsalz angewendet werden, so dass Jodkalium als Nebenproduct erhalten wird.

Das Allylsulfocyanat, Schwefelcyanallyl oder Rhodanallyl ist isomer mit dem Senföl, riecht nach Lauch und Blausäure und nimmt den Kopf ein. Sein specifisches Gewicht ist bei $0° = 1{,}071$, bei $15° = 1{,}056$. Vom Senföl unterscheidet es sich ferner dadurch, dass seine weingeistige Lösung in ammoniakalischem Silbernitrat keinen Niederschlag erzeugt und dass es sich mit Ammoniak nicht verbindet. Erwärmt man Rhodanallyl mit Weingeist und Kali, so gibt die Flüssigkeit nach dem Ansäuren mit Eisenchlorid die Rhodanreaction. Dieselbe tritt auch ein bei einem Senföle, welches bei 0° entsteht; im Senfbrei wird in niedriger Temperatur also wohl neben dem eigentlichen Senföle auch etwas Rhodanallyl gebildet.

Rhodanallyl siedet bei 161°, aber das Thermometer sinkt rasch auf 148°, indem ersteres sich in Senföl verwandelt, was auch schon in der Sommerwärme allmählich ohne weiteres geschieht. Senföl wird in der That in angedeuteter Art fabrikmässig gewonnen. Der Unterschied in dem Aufbau dieser beiden isomeren Verbindungen lässt sich folgendermassen versinnlichen:



Senföl . . . . $S = C = N - C^3H^5$



Sulfocyanallyl . . $C^3H^5 - S - C \equiv N$

Ferneres Vorkommen des Senföles und verwandter Verbindungen. Der Meerrettig, die Wurzel von *Cochlearia Armoracia* L, liefert gleichfalls Schwefelcyanallyl, ebenso die Wurzeln von *Reseda lutea* L und *Reseda luteola* L und wie es scheint auch die Wurzeln und Samen mancher *Acacia*-Arten, z. B. *A. lophantha* WILLD. aus Australien. Manche Cruciferen ausser dem Senf geben bei der Destillation Senföl neben Schwefelallyl $S\begin{cases}C^3H^5\\C^3H^5\end{cases}$. Letzteres allein wird ferner aus dem Knoblauch erhalten. Dass hingegen das gleichfalls schwefelreiche Öl der Asa foetida nicht hierher

gehört, ist schon dadurch angedeutet, dass es die Polarisationsebene stark nach links dreht.

Geschichte. Das Senföl scheint schon ungefähr um 1660 von NICOLAS LE FEBVRE bemerkt worden zu sein.

Es fehlt in den Pharmacopöen des vorigen Jahrhunderts, obwohl BOERHAAVE 1732 es als „acre et igneum vere" dem milden, durch Pressen des Senfs erhaltenen fetten Öle gegenüber hervorhob. MURRAY beschrieb ersteres 1794 als sehr scharf und schwerer als Wasser. THIBIERGE erkannte 1819 dessen Schwefelgehalt; aus seinen und aus eigenen Versuchen schloss GUIBOURT 1830, dass das Öl im Senfsamen nicht fertig gebildet enthalten sei. Der Vorgang, auf welchem das Auftreten desselben beruht, wurde hauptsächlich 1863 von WILL und KÖRNER aufgeklärt. Inzwischen hatten ZININ, sowie auch BERTHELOT und DE LUCA, 1855 die künstliche Darstellung des Senföles aus Jodallyl und Schwefelcyankalium ausgeführt. In Betreff der Brauchbarkeit desselben hat die Praxis ihr letztes Wort noch nicht gesprochen.

§ 23. LÖFFELKRAUTÖL.

Spiritus Cochleariae der Pharmacopöen wird dargestellt durch Destillation von 8 Th. frischem Löffelkraut mit 3 Weingeist und 3 Wasser und Auffangen von 4 Theilen. Im Destillate ist das Öl aufgelöst, da das Kraut davon nur ungefähr $^1/_3$ pro Mille liefert. Es besteht der Hauptsache nach aus $S\,C\,N.C^4H^9$ einem Senföle, welches an Stelle des Allyls die Gruppe C^4H^9, Butyl, enthält. Reines *Butylsenföl* zeigt $0{,}_{942}$ specifisches Gewicht und siedet bei 160°. Es liefert unter den bei Allylsenföl § 22 p. 62 erwähnten Umständen Butylamin

$\overbrace{H\ C^4H^9\ H}^{N}$, welches bei 63° siedet, neben Sulfokohlenoxyd.

Mit Ammoniak zusammentretend, bildet es den dem Thiosinammin entsprechenden Monalkylthioharnstoff $\overbrace{NH^2\ S\ NH(C^4H^9)}^{C}$ dessen Krystalle bei 134° schmelzen.

Es giebt vier verschiedene Butylalcohole, $C^4H^{10}O$ von abweichendem Bau; aus dem *secundären* dieser Alcohole, welchem die Structur $CH^3 . CH^2 . CH(OH) . CH^3$ zukommt, lässt sich ein Butylamin $NH^2(C^4H^9)$ darstellen, dessen Butylgruppe, künstlich an $S\,C\,N$ gebunden, ein mit dem Butylsenföl der Cochlearia übereinstimmendes Öl liefert. Aus den übrigen Butylalcoholen gehen procentisch gleich zusammengesetzte, aber verschieden aufgebaute Senföle hervor und noch vielmehr

weichen die zugehörigen Thioharnstoffe in ihren Eigenschaften von einander ab.

Geschichte. Löffelkrautgeist war schon Anfangs des XVII. Jahrhunderts in Deutschland officinell; das Öl wurde 1683 in der Hofapotheke zu Dresden gehalten.

Den Bau desselben ermittelte HOFMANN 1874.

V. Vom Methan (Sumpfgas) abstammende KOHLENWASSERSTOFFE.

§ 24. PETROLEUMÄTHER.

In vielen Gegenden treten gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe, meist Ethane, aus dem Erdinnern zu Tage; in grösster Menge liefert jetzt West-Pennsylvanien (die Grafschaften Clarion, Butler, Venango) solches „Petroleum", dessen ungeheuere Ablagerungen durch einen grossen Theil Nord-America's verbreitet und vermuthlich aus massenhaften Anhäufungen von Meeresalgen hervorgegangen sind. — Methan, Aethan, Butan sind bei 0° gasförmig, erst die höheren Ethane vom Pentan C^5H^{12} bis etwa zum Hekdekan $C^{16}H^{34}$ sind bei 17° flüssig und bilden den Hauptbestandtheil des americanischen Petroleums. Durch fractionirte Destillation, wozu in Cleveland, Pittsburg und New-York die grossartigsten Einrichtungen getroffen sind, werden die leicht flüchtigen Ethane abgeschieden und unter dem Namen *Petroleumäther* derjenige Antheil verstanden, welcher zwischen 50 und 60° übergeht und bei 15° bis 17° ein sp. G. von $0{,}_{670}$ bis $0{,}_{675}$ besitzt. Bei 60° sieden der Petroläther von $0{,}_{650}$ bis $0{,}_{700}$ sp. G., wird auch wohl als *Canadol* bezeichnet, doch sind alle diese Begriffe sehr schwankend; die Reihenfolge der Destillationsantheile pflegt in America gewöhnlich mit dem bei 18 bis 37° siedenden *Rhigolen* zu beginnen, welchem sich anschliessen: *Gasolin* (50 bis 70°), *Naphtha* (80 bis 150°), Lampenöl oder *Kerosinöl* (170°), mineralisches Walratöl oder *Sperm-Öl* (220°), *Schmieröl*, *Lubricating oil* (300°). Die specifischen Gewichte dieser Öle steigen von ungefähr $0{,}_{60}$ bis $0{,}_{88}$.

Die Pentane sieden zwischen 30 und 40°, die Hexane zwischen 60 und 70°, so dass also haupstächlich diejenigen Ethane im Petroleumäther vertreten sind, welche den Formeln

des Pentans $C^5 H^{12}$ und Hexans $C^6 H^{14}$ entsprechen; in geringerer Menge sind darin auch niedrigere sowohl als höhere Glieder der Reihe der Ethane (Dialkyle oder Paraffine) vorhanden; völlige Trennung dieser Ethane in grossem Masstabe ist selbst durch zweckmässigste fractionirte Kühlung nicht möglich.

Die nach dem Petroleumäther übergehenden Kohlenwasserstoffe finden unter dem Namen *Benzin* technische Verwendung, hauptsächlich als Lösungsmittel für Fette. Noch höher siedende Ethane versteht man unter dem Namen *Ligroïn*; zwischen 150° bis 280° wird das zur Beleuchtung dienende, etwas fluorescirende „*Petroleum*" erhalten und noch weiterer Reinigung vermittelst Schwefelsäure und Aetzlauge unterworfen. Es beträgt durchschnittlich 75 pC des rohen Öles. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur gehen die bei gewöhnlicher Temperatur festen Ethane, die *Paraffine* im engeren Sinne, über und schliesslich enthalten die eisernen Retorten, in welchen diese Destillation in ungeheurem Masstabe ausgeführt wird, eine dichte Kohle.

Unter dem Namen *Vaselin* hat seit 1875 ein salbenartiges Paraffin (Schmelzpunct ungefähr 35°, Siedepunct gegen 200°) als Ersatzmittel des Fettes Eingang in die Receptur gefunden.

Benzin.

Das *Benzin* der meisten Pharmacopöen ist der bei 60° bis 80° abdestillirende Antheil des americanischen Petroleums. Die verschiedenen Hexane $C^6 H^{14}$ sieden bei 68 bis 70°, die Heptane $C^7 H^{16}$ bei 90 bis 98° und die specifischen Gewichte der verschiedenen hierher gehörigen Körper liegen ungefähr zwischen $0{,}_{66}$ und $0{,}_{70}$. Die Bezeichnung Benzin, welche ursprünglich dem Benzol beigelegt wurde, ist wegen der Geruchsähnlichkeit und wegen des einigermassen übereinstimmenden Lösungsvermögens und Siedepunktes auf diese Gemenge aus dem Petroleum übertragen worden, welche nach ihrer chemischen Natur von dem *Benzol* (Siedepunct $80{,}_{5}$°) gänzlich verschieden sind.

In dem sogenannten Benzin des Handels werden also besonders die erwähnten Ethane zu erwarten sein, welche in zahlreichen isomeren Modificationen, das Hexan z. B. in 5, das Heptan in 11 verschiedenen Formen auftreten können.

Die Trennung dieser einander sehr ähnlichen Flüssigkeiten ist bis jetzt nur insofern gelungen, als eben in dem amerikanischen Petroleum einige dieser isomeren Ethane erkannt worden sind.

Die *Prüfung* des Benzins und des Petroleumäthers kann daher nur in dem Nachweise bestehen, dass die Waare ein

derartiges Gemenge und nicht aus Steinkohlentheeröl oder aus Braunkohlentheeröl gewonnen ist; beide letztere enthalten in der Regel Substanzen, welche im Stande sind, aus Silberlösung Metall oder auch Schwefelsilber abzuscheiden. Benzin mit weingeistiger ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt, darf dieselbe nicht verändern. Schwefelhalige Substanzen erkennt man durch Kochen des Benzins oder Petroleumäthers mit blankem Natrium; nach dem Abgiessen der Flüssigkeit gibt man vorsichtig Wasser zu und prüft mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelmetall. Annähernd lässt sich auch die Reinheit des Petroleumbenzins beurtheilen durch kurzes Zusammenschütteln desselben mit gleichviel kalter concentrirter Schwefelsäure, wobei weder bedeutende Erhitzung, noch starke Färbung eintreten darf.

Petroleum.

Das in Italien, z. B. bei Amiano in der Emilia, vorkommende *Petroleum*, *Petroleum italicum*, ist röthlich, fluorescirt sehr schön blau und besitzt einen besondern Geruch. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Ethane, Methan, Aethan, Propan, Butan, auch die bei 30° flüssigen Pentane, vielleicht selbst die Hexane, scheinen dem Steinöl von Amiano zu fehlen, da es erst gegen 90° in volles Sieden gelangt. Das rohe Petroleum von Amiano färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark; wird diese Behandlung oft wiederholt, so erhält man endlich ein beim Schütteln mit der Säure sich nicht mehr färbendes Öl.

Geschichte. Die auffallenden Eigenschaften der Erdöle waren schon der alten Welt sehr wohl bekannt; Petroleum wurde in den mittelalterlichen Apotheken gehalten wie auch die verwandten dunkel gefärbten, stark riechenden und mehr oder weniger festen *Asphalt*-Arten, welche in der Natur neben dem Petroleum vorkommen.

Die Fluorescenz des letztern wurde schon 1762 von MUSSCHENBROEK hervorgehoben.

Die unermesslichen Ablagerungen von Petroleum in Pennsylvanien, besonders im Oil-creek-Thale, wurden erst 1859 durch den Obersten DRAKE energisch angebohrt und liefern nun jährlich ungefähr 10 Millionen Fässer.

§ 25. PARAFFIN.

Vorkommen. Die höchsten Glieder der Reihe der Ethane kommen in der Natur nicht nur in niedrigern Ethanen gelöst als Erdöl, Petroleum, Steinöl vor, sondern auch in vielen Gegen-

den in fester Form für sich abgelagert. Gemenge solcher höherer Ethane sind z. B. der *Ozokerit*, eine dunkelbraune oder grünlich gefärbte, zwischen 56° und 63° schmelzende, stark bituminös riechende Masse, welche in grosser Menge in der Moldau, in Siebenbürgen und Galizien vorkommt, sowie das *Neft-gil* oder *Kir* der mittlern ostcaspischen Küstenländer.

Bildung. Durch trockene Destillation sehr vieler organischer Stoffe werden Ethane, darunter auch die höheren erhalten, welche man als *Paraffin* bezeichnet, wenn ihr Schmelzpunkt höher als etwa 40° — 45° liegt. Wachs und Fettarten unter andern liefern in reichlicher Menge Paraffin.

Darstellung. Zur fabrikmässigen Gewinnung von Paraffin dienen hauptsächlich Schiefer, welche organische Stoffe enthalten, die in den meisten Fällen z. Th. bereits in die Classe der Ethane gehören. Auch bei der Rectification des Petroleums wird Paraffin gewonnen, doch ist gerade das americanische Petroleum arm an Paraffin, während z. B. dasjenige von Rangun in Hinterindien (Pegu) davon bis 40 pC. enthält. Die Producte der Destillation der Schiefer oder des Petroleums werden nach dem Erstarren gereinigt, indem man ihnen die flüssigen Ethane durch Behandlung mit Petroleum oder durch Emulgirung entzieht. Zu letzterem Zwecke wird das rohe Paraffin mit Seifenlösung geknetet. Die fernere Reinigung beruht auf successiver Digestion des geschmolzenen Paraffins mit wenig concentrirter Schwefelsäure, Natronlauge und Thierkohle.

Sehr grosse Mengen Paraffin werden aus Schiefern in Addiewell zwischen Edinburgh und Glasgow und aus galizischem Ozokerit in Aussig (Böhmen) gewonnen.

Zusammensetzung.	27 C	324	85,3
	56 H	56	14,7
	$C^{27}H^{56}$	380	100,0

Manche Paraffinsorten entsprechen in ihrer Zusammensetzung diesen Zahlen, so dass darin mit einigem Rechte wohl Glieder der Ethanreihe $C^{n}H^{2n+2}$ anzunehmen sind, worin n = 27.

Möglich, dass auch Glieder der Reihe $C^{n}H^{2n}$ im Paraffin vorkommen; der Formel $C^{27}H^{54}$ würden in Procentn entsprechen: C 85,74 und H 14,26. Ein Genge von $C^{27}H^{56}$ und $C^{27}H^{54}$ würde daher durch die Elementaranalyse nicht zu erkennen sein.

Eigenschaften. Die festen Paraffine lassen sich bei langsamer Abkühlung warm gesättigter Lösungen in Petroleum oder Aether, Alcohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig in weichen microscopischen, dem rhombischen System angehörigen Krystallen erhalten. In Masse ist das Paraffin durchscheinend,

unter dem Hammer klingend, weniger deutlich krystallinisch als etwa Walrat, bei gehöriger Reinigung fehlt der dem Rohparaffin sehr hartnäckig anhängende „bituminöse“ Geruch ganz oder fast ganz. Die gegenwärtig in grosser Menge dargestellten Paraffine schmelzen je nach ihrer Herkunft meist zwischen 50° und 60° und lassen sich bei ungefähr 300° destilliren. Die aus Ranguntheer gewonnene Sorte schmilzt bei 61°, der Ozokerit gibt ein Paraffin, das sich bei $65{,}_5$° verflüssigt. Bei höherer Temperatur schmelzende Sorten zeigen ein höheres specifisches Gewicht als die leichter schmelzbaren; dem häufig vorkommenden Schmelzpuncte 54° entspricht z. B. ein sp. G. von $0{,}_{910}$. Die Ausdehnung des Paraffins beim Schmelzen ist sehr beträchtlich.

Paraffin wird erst bei stärkerem Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure angegriffen; Salpetersäure liefert bei anhaltender Einwirkung hauptsächlich Fettsäuren, darunter auch die Paraffinsäure $C^{24} H^{48} O^{2}$, welche bei 46° schmilzt und sich in wenig höherer Temperatur unter Verkohlung wieder in Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Bei längerem Erhitzen an der Luft nehmen die Paraffine Sauerstoff auf und färben sich dunkel. Von wässerigen Alkali-Lösungen wird Paraffin nicht angegriffen.

Geschichte. BUCHNER hatte schon 1820 das Paraffin im Erdöl von Tegernsee wahrgenommen, der Name Paraffin wurde aber erst 1830 durch KARL VON REICHENBACH in Blansko in Mähren einem Producte der trockenen Destillation des Buchenholztheeres beigelegt mit Bezug auf seine grosse Widerstandsfähigkeit, welche zunächst nur sehr geringe Affinitäten — parum affine — dieser Substanz erkennen liess. Der Anstoss zur fabrikmässigen Darstellung und zur technischen Verwerthung des Paraffins ging 1847 von LYON PLAYFAIR und YOUNG, sowie 1849 von REECE in Schottland aus.

VI. ALCOHOLGRUPPE.

§ 26. WEINGEIST.

Der Weingeist ist eine Mischung von Aethylalcohols mit Wasser. Von dieser schon so lange gebrauchten Aethylverbindung wurde die Bezeichnung Alcohol zunächst 1834 durch

Dumas und Péligot auf den seit 1812 mangelhaft bekannten Holzgeist übertragen, indem sie dessen Aehnlichkeit mit dem „Alcohol" nachwiesen, ihm den Namen Methylalcohol beilegten und so den Ausdruck Alcohol zu einem allgemeinen Begriffe erhoben, unter welchen seither eine grosse Anzahl organischer Verbindungen gebracht worden ist.

Die Alcohole sind neutral, obwohl nach Art anorganischer Basen fähig, sich unter Wasseraustritt mit Säuren zu verbinden Sie enthalten ein oder n Male die Gruppe Hydroxyl OH; zieht man OH oder OH^n von der Formel eines Alcohols ab, so bleibt ein Kohlenwasserstoff, das *Alkyl* oder Radical des zugehörigen Alcohols. Alcohole mit nur einem OH heissen normale, einwerthige, einatomige oder einsäuerige, die übrigen mehrwerthige, mehratomige, mehrsäuerige; bis jetzt ist eine höhere Zahl als 6 OH nicht nachgewiesen worden.

Der Aethylalcohol gehört den *einwerthigen* Alcoholen an, deren Formel durch $C^n H^{2n+2} O$ ausgedrückt wird; das erste Glied der Reihe dieser Alcohole ist der Methylalcohol CH^4O; das zweite, der Aethylalcohol C^2H^6O, unterscheidet sich durch einen Zuwachs von CH^2 und in derselben Weise stellt sich jeder folgende Alcohol als ein um je CH^2 vermehrtes, höheres Glied derselben Classe dar, als letztes der aus Bienenwachs zu gewinnende Melissylalcohol (oder Myricylalcohol) $C^{30}H^{62}O$, der bei 85° schmilzt und nicht ohne Zersetzung destillirbar ist.

Neben dem Methylalcohol findet sich im rohen Holzgeiste in nur sehr geringer Menge ein einwerthiger Alcohol als Repräsentant einer Alcoholreihe $C^n H^{2n} O$, nämlich der Allylalcohol C^3H^6O. Das zugehörige Alkyl C^3H^5 ist, mit CSN verbunden, das gewöhnliche oder Allylsenföl.

Einer dritten Reihe einwerthiger Alcohole, ausgedrückt durch $C^n H^{2n-2} O$, scheint der Campher von Dryobalanops, (§ 133) anzugehören.

Die Reihe $C^n H^{2n-6} O$ hat Benzalcohol C^7H^8O, Toluylalcohol $C^8H^{10}O$, Cuminalcohol $C^{10}H^{14}O$ aufzuweisen.

In der nächsten Reihe $C^n H^{2n-8} O$ stehen Cinnamyl- oder Zimmtalcohol (Styron) $C^9H^{10}O$, welcher aus dem in Styrax liquida vorkommenden Styracin erhalten wird, ferner Cholesterin $C^{26}H^{44}O$ (§ 56).

Von den *zweiwerthigen* Alcoholen oder *Glycolen* sind genauer untersucht diejenigen von der Formel $C^n H^{2n+2} O^2$, z. B. das Aethylglycol $C^2H^6O^2$. Unter den *dreiwerthigen* vertritt das *Glycerin* $C^3H^8O^3$ die Formel $C^n H^{2n+n} O^3$; zu der *vier-*

werthigen ist zu rechnen der Erythrit $C^4 H^{10} O^4$, welcher aus Farbflechten dargestellt wird. Den *sechswerthigen* Alcoholen sind zuzuzählen der *Mannit* $C^6 H^{14} O^6$ und andere ihm ähnliche süsse Stoffe.

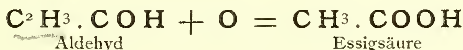
Unter den einwerthigen Alcoholen sind drei verschiedene Arten zu unterscheiden, primäre, secundäre und tertiäre. In den *primären* bildet die Hydroxylgruppe zunächst mit CH^2 die Gruppe $CH^2 . OH$. Wirkt Sauerstoff auf einen derartigen Alcohol, so tritt aus dieser Gruppe H^2 in Form von Wasser aus und COH gibt, mit dem Alkylreste „Aldehyd“:



$$C^2H^6O \cdot O = CH^4.COH \cdot OH^2$$

Aethylalcohol — Aethylaldehyd

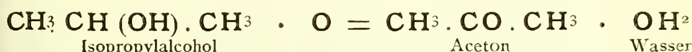
Bei kräftiger Oxydation wird eine Säure gebildet, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des ursprünglichen Alcohols besitzt, z. B.



$$C^2H^3.COH + O = CH^3.COOH$$

Aldehyd — Essigsäure

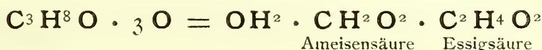
In den *secundären Alcoholen* ist die Gruppe CH.OH anzunehmen, von welcher bei mässiger Oxydation der Rest CO übrig bleibt. Durch diese Reaction gebildete Körper heissen *Ketone:*



$$CH^3 CH(OH).CH^3 \cdot O = CH^3.CO.CH^3 \cdot OH^2$$

Isopropylalcohol — Aceton — Wasser

Bei kräftigerer Einwirkung von Sauerstoff auf secundäre Alcohole oder Ketone entsteht nicht eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, sondern je nach Umständen mehrere an C ärmere z. B.

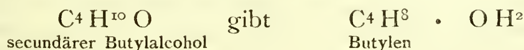


$$C^3H^8O \cdot 3O = OH^2 \cdot CH^2O^2 \cdot C^2H^4O^2$$

Ameisensäure — Essigsäure

und weiterhin wird auch wohl die Ameisensäure zerstört.

Die *tertiären* Alcohole sind durch die Gruppe C.OH bezeichnet; bei der Oxydation dieser Alcohole erfolgt die Bildung kohlenstoffärmerer Säuren sofort. Secundäre Alcohole liefern auch leicht unter Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe von der Formel $C^n H^{2n}$ z. B.



$$C^4H^{10}O \quad \text{gibt} \quad C^4H^8 \cdot OH^2$$

secundärer Butylalcohol — Butylen

Wird der einfachste einwerthige normale Alcohol, der Methylalcohol, als *Carbinol* bezeichnet und durch $CH^3 . OH$

ausgedrückt, so stellen sich die primären Alcohole dar als Carbinol, worin H der Methylgruppe CH^3 durch ein Alkyl vertreten ist, z. B. $CH^3 . CH^2 OH$ Aethylalcohol ist Methylcarbinol, $C^4 H^9 . CH^2 OH$ Amylalcohol ist Butylcarbinol; primäre Alcohole sind also *Monalkylcarbinole.* — In den secundären Alcoholen sind zwei Wasserstoffatome des Carbinols durch Alkyle ersetzt; sie sind daher *Dialkylcarbinole* und müssen mindestens 3 Kohlenstoffatome enthalten. Das einfachste Dialkylcarbinol ist $CH^3 . CHOH . CH^3$, Dimethylcarbinol, der secundäre Propylalcohol, während der primäre Propylalcohol durch $CH^3 . CH^2 . CH^2 . OH$ ausgedrückt wird. — $CH^3 . CHOH . C^2 H^5$ Methyläthylcarbinol, ist der secundäre Butylalcohol, dessen § 23 p. 66 gedacht wurde; primärer Butylalcohol ist dagegen Propylcarbinol $CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 OH$.

Tertiäre Alcohole sind aufzufassen als Carbinole, worin vollständiger Ersatz der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Alkyle stattgefunden hat. Die einfachsten hierher gehörigen Verbindungen müssen daher 4 Kohlenstoffatome enthalten z. B. $(CH)^3 COH$ Trimethylcarbinol, ist der tertiäre Butylalcohol.

Die beiden eben genannten Propylalcohole sind procentisch gleich zusammengesetzt, so wie ihrerseits die drei Butylalcohole ebenfalls übereinstimmen. Dazu kommt überdies noch ein vierter nach dem Typus der primären zusammengesetzter Butylalcohol, daher als primärer *Isobutylalcohol* zu bezeichnen, dessen Bau, im Gegensatze zu dem schon genannten primären Normalbutylalcohol aus folgender Formel ersichtlich ist: $CH^3 . CH^3 . CH . CH^2 OH$. Es gibt also 4 *isomere* Butylalcohole.

Der nächstfolgende Alcohol, der Pentylalcohol oder Amylalcohol $C^5 H^{12} O$ kann in 8 isomeren Formen auftreten, der Hexylalcohol $C^6 H^{14} O$ schon in 16. Mit der steigenden Zahl der Kohlenstoffatome wächst die Anzahl der theoretisch möglichen Fälle von Isomerie sehr rasch; wie weit die wirkliche Existenzfähigkeit dieser Verbindungen reicht, steht noch nicht fest.

Der Aufbau des *Aethylalcohols* kann nicht anders als nach der Formel $CH^3 . CH^2 OH$ gedacht werden. Eine Gruppe CH^4 kann darin nicht angenommen werden, weil die Affinitäten des Kohlenstoffes durch 4 H vollkommen befriedigt, eine Verbindung von CH^4 mit andern Gruppen daher unmöglich wäre CH^5 oder CH^6 können nicht bestehen. Der Ausdruck $CH^3 . O . CH^3$ würde dem Aethylalcohol procentisch ent-

sprechen und in der That ist eine Verbindung bekannt, nämlich der Methyläther, auf welchen diese Formel passt. Dieser Körper zeigt ganz andere Eigenschaften als der Aethylalcohol, ist z. B. bei Temperaturen über — 23° gasförmig. Die Formel $CH^3 . CH^2 OH$ lässt sich ableiten von $CH^3 . CH^3 = C^2 H^6$, Aethan oder Dimethyl, worin ein H der einen Methylgruppe durch OH ersetzt ist. Für jeden höhern einwerthigen Alcohol gilt dasselbe; jedem entspricht ein Kohlenwasserstoff, dessen empirische Formel durch Subtraction des O erhalten wird. Die ganze Reihe der alcoholbildenden Kohlenwasserstoffe, welcher das Aethan angehört, bietet die Zusammensetzung $C^n H^{2n+2}$ dar und wird unter dem Namen der *Ethane* oder auch *Paraffine* zusammengefasst.

Das einfachste Glied dieser Reihe ist das Methan CH^4, Sumpfgas oder Grubengas, eines der höchsten bis jetzt isolirten, das Hekdekan $C^{16} H^{34}$.

Die Bildung der *einwerthigen* Alcohole $C^n H^{2n+2} O$ lässt sich daher auch erklären als Substitution eines H der Ethane durch OH; werden in gleicher Weise 2 OH eingeführt, so entstehen die *zweiwerthigen* Alcohole, oder Glykole. Gelangen 3 OH an die Stelle von H in ein Ethan, so entstehen *dreiwerthige Alcohole*, die Glycerine.

Die Ethane, mit Ausnahme des Methans, lassen sich auch betrachten als Zusammenlagerung von Alkylen, als *Dialkyle*. Aethan z. B. als Dimethyl, Butan als Diaethyl, Pentan als Methylbutyl : $CH^3 + C^4 H^9 = C^5 H^{12}$.

Die Ethane, die zugehörigen Alkyle und Alcohole bilden *homologe Reihen*, deren Glieder sich in ihren Eigenschaften stufenweise gesetzmässig unterscheiden.

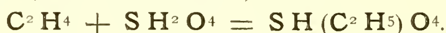
Einige Glieder dieser drei Reihen sind z. B. die folgenden Verbindungen:

Ethane $C^n H^{2n+2}$		Alkyle $C^n H^{2n+1}$		Alcohole $C^n H^{2n+2} O$	
Methan	$C H^4$	Methyl	$C H^3$	Methylalcohol	$C H^4 O$
Aethan	$C^2 H^6$	Aethyl	$C^2 H^5$	Aethylalcohol	$C^2 H^6 O$
Propan	$C^3 H^8$	Propyl	$C^3 H^7$	Propylalcohole	$C^3 H^8 O$
Butan	$C^4 H^{10}$	Butyl	$C^4 H^9$	Butylalcohole	$C^4 H^{10} O$
Pentan	$C^5 H^{12}$	Pentyl	$C^5 H^{11}$	Amylalcohole	$C^5 H^{12} O$
. . . . .		. . . . .		. . . . .	
. . . . .		. . . . .		. . . . .	
Hekdekan	$C^{16} H^{34}$	. . . . .		. . . . .	
. . . . .		. . . . .		Melissylalcohol	$C^{30} H^{62} O$

Das Methan enthält 75 pC Kohlenstoff; das wohl kaum

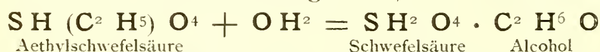
existenzfähige, dem Melissylalcohol entsprechende Ethan $C^{30} H^{62}$ müsste $85{,}_3$ pC Kohlenstoff enthalten.

Die *Synthese des Aethylalcohols* ist mit Hülfe des Acetylens $CH \equiv CH$ ausgeführt worden, welches unter anderm erhalten werden kann, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen Spitzen aus Gaskohle durch Wasserstoff schlagen lässt oder auch durch Einwirkung von Natrium oder rothglühendem Kupfer auf Chloroformdampf. In ammoniakalisches Kupferchlorür $Cu^2 Cl^2$ geleitet, ruft das Acetylengas einen rothen Niederschlag, vermuthlich $C^2 Cu H + Cu O$ hervor, welcher mit Zink und Ammoniak behandelt, Aethylen $CH^2 . CH^2$ (ölbildendes Gas) liefert. Bei anhaltendem Schütteln dieses auf andere Art leichter herstellbaren Gases mit concentrirter Schwefelsäure wird es von derselben aufgenommen, indem sich Aethylschwefelsäure (Weinschwefelsäure) bildet:



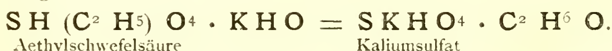
$$C^2 H^4 + S H^2 O^4 = S H (C^2 H^5) O^4.$$

Diese letztere mit Wasser gekocht, liefert Alcohol:



$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{S H (C^2 H^5) O^4} + O H^2 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{S H^2 O^4} \cdot \underset{\text{Alcohol}}{C^2 H^6 O}$$

Die Reaction wird durch Zusatz von Kali sehr beschleunigt:



$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{S H (C^2 H^5) O^4} \cdot K H O = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{S K H O^4} \cdot C^2 H^6 O.$$

§ 27.

Kohlensäure und *Aethylalcohol* sind die Producte der Spaltung des Zuckers:



$$C^6 H^{12} O^6 = 2\, C O^2 \cdot 2\, C^2 H^6 O$$

Dieselbe kann zwar, wenigstens in kleinem Masstabe, ohne weiteres in zuckerhaltigem Zellgewebe nachgewiesen werden, es gibt aber practisch kein anderes Mittel zu jener Zersetzung des Zuckers, d. h. zur Gewinnung von Alcohol, als die *Gährung.* In viel Wasser gelöster Zucker wird in höchst eigenthümlicher Weise durch microscopische Pilze, besonders die Saccharomyces-Arten, zersetzt.

Zur vollen Entfaltung der Lebensthätigkeit der *Hefepilze* nach dieser Richtung ist eine Temperatur von 20° bis 30° am förderlichsten und das Gedeihen der Pilze ist ferner an die gleichzeitige Gegenwart von Nährstoffen geknüpft. Als solche stehen Stickstoff und Kaliumphosphat in erster Linie; auch

Magnesium und Schwefel scheinen unentbehrlich zu sein. Der Stickstoff kann den Hefepilzen in Form von organischen oder anorganischen Ammoniumsalzen, nicht als Nitrat, geboten werden. Endlich ist auch der Zutritt von Sauerstoff Bedingung des richtigen Ganges der Gährung. Ihr Verlauf ist nicht nur durch die Art des Hefepilzes, sondern auch ganz besonders durch die Temperatur bedingt und wird auch beeinflusst durch die Gegenwart mancher anderer an der Zuckerspaltung selbst unbetheiligter Stoffe (vergl. z. B. bei Milchsäure).

Bei der Darstellung des Weingeistes aus dem Zucker der Rüben oder des Zuckerrohres wird der Rohrzucker zunächst durch die Hefe in Traubenzucker und Fruchtzucker (Laevulose) zerlegt; nur diese beiden Zuckerarten sind gährungsfähig. Hierauf findet, bei Temperaturen zwischen 0 und 35°, die Spaltung des Zuckers in der Art statt, dass Kohlensäure und Aethylalcohol die bei weitem vorherrschenden Producte sind. Die Thätigkeit der Hefepilze ist nicht unbegrenzt, obwohl dieselben jedenfalls mehr als das hundertfache Gewicht Zucker zu zerlegen vermögen. Wenn die Pilze ihre Lebensthätigkeit einstellen, so hört auch die Gährung auf.

Ausser Aethylalcohol treten unter den erwähnten Umständen andere homologe Alcohole auf, z. B. Propylalcohole, Butylalcohole, Amylalcohole, Capronalcohole $C^6 H^{14} O$ (Hexylalcohole), Caprylalcohole $C^8 H^{18} O$ (Octylalcohole), ferner Glycerin, Bernsteinsäure, Aldehyde. Ungefähr 6 pC des der Gährung unterworfenen Zuckers werden durchschnittlich zur Bildung dieser Nebenproducte verbraucht.

Bei der Weingährung entstehen auch Verbindungen der Alcohole mit Säuren, z. B. Essigsäure, Buttersäure, welche als Aether bezeichnet werden. Durch derartige Begleiter des Aethylalcoholes wird sein Geruch und Geschmack in hohem Grade je nach dem Gährungsmateriale beeinflusst.

Als Rohstoffe zur Gewinnung von Alcohol, zunächst mit Wasser zu „Weingeist“ verbunden, können herbeigezogen werden:

a) bereits gegohrene Flüssigkeiten wie Wein, Bier, Obstwein,

b) Zucker in mehr oder weniger reiner, in fester oder flüssiger Form, welcher vor allem uns dargeboten wird von der Zuckerrübe, dem Zuckerrohr, von Sorghum saccharatum, Obst, Johannisbrot, Palmen, Melasse, Honig, Milch (Kumis),

c) andere Kohlenhydrate, welche zuerst in Zucker übergeführt werden müssen, z. B. Cellulose in Form von Flechten (Lichenin) und Sägespänen; Stärkemehl aus Cerealienfrüchten

(Gerste, Korn, Roggen, Mais, Reis) und Knollen (Kartoffel); Inulin (aus Helianthus tuberosus, Topinambur).

Das Product der Gährung gibt bei der Destillation ein Gemenge von Alcoholen, Wasser und der andern flüchtigen Stoffe.

Wasserfreier Aethylalcohol kann nicht unmittelbar daraus destillirt werden, auch wenn die Siedetemperatur des Alcohols eingehalten wird. Das Wasser hält denselben grösstentheils zurück bis zu Temperaturen, welche zwischen 78° und 100° liegen; dann reisst sich mit Wasser beladener Alcoholdampf los. Die Siedepunkte der Mischungen von Alcohol und Wasser wechseln je nach dem Verhältnisse der beiden Stoffe. Durch höchst sinnreiche Vorrichtungen ist es jedoch möglich, das Dampfgemenge zu zerlegen, zu rectificiren und dephlegmatisiren, so dass aus diesen vervollkommneten Destillationsapparaten ein Alcohol mit nur wenigen Procenten Wasser hervorgeht. Gleichzeitig werden auch namentlich diejenigen andern Alcohole, besonders Amylalcohol, beseitigt, welche den „Fuselgeruch" des rohen Weingeistes bedingen.

Die Grossindustrie liefert hauptsächlich Weingeist, welcher in 100 Gewichtstheilen etwa 85 bis 90 Theile Alcohol enthält. Das Wasser kann dem Weingeist entzogen werden, wenn man ihn wiederholt mit geglühtem kohlensaurem Kalium oder mit Chlorcalcium oder Aetzkalk zusammenschüttelt und rectificirt. Zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasser dienen auch wohl entwässerter Kupfervitriol oder Aetzbaryt. Den wasserfreien Weingeist pflegt man als absoluten Alcohol zu bezeichnen.

Zusammensetzung des Aethylalcohols.

$2C$	24	52,2	2 Vol.	C Dampf	1,658
$6H$	6	13,0	6 „	H	0,416
O	16	34,8	1 „	O	1,106
$CH_3.CH_2OH$	46	100,0	2 Vol.	Alcohol	3,180
			1 „	„	1,590

Eigenschaften. Der Alcohol ist selbst bei den niedrigsten bis jetzt erreichten Temperaturen noch flüssig. Bei 0° beträgt sein spec. Gew. 0,809, bei 15° 0,793; er siedet bei 78,4° unter 760 mm Luftdruck.

Seine Dampfspannung beträgt

bei 15°	32 mm
„ 30°	78 „
„ 80°	812 „
„ 100°	1694 „

Manche Gase und Dämpfe werden von Alcohol in grösserer Menge aufgenommen als von Wasser. Bei 0° absorbirt der-

selbe 18 Volumina Schwefelwasserstoff, das Wasser nur 4. 1 Volumen Alcohol von 0° verschluckt 327 Volumina Schwefligsäure-Anhydrid SO^2; Wasser vermag nur 69 aufzunehmen. Alcohol ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Glycerin, Aether, Chloroform, mit sehr vielen ätherischen Ölen, besonders mit den sauerstoffhaltigen. Durch sein Lösungsvermögen für unzählige in Wasser weniger oder nicht lösliche Substanzen ist der Alcohol, selbst der wässerige, von jeher ein unentbehrliches Lösungsmittel gewesen. Er vermag die Alcaloïde, Campherarten, die meisten Harze und organischen Säuren zu lösen, nicht aber in erheblicher Menge die fetten Öle, mit Ausnahme des Ricinusöles. Die meisten Carbonate und Sulfate, auch manche Chlorüre sind in Alcohol unlöslich.

Bei der Mischung von Alcohol mit Wasser tritt schwache Wärmeentwickelung und Zusammenziehung ein; am stärksten ist dieses der Fall, wenn 46 Theile Alcohol mit 54 Wasser, entsprechend der Formel $C^2H^6O + 3\,OH^2$, gemischt werden.

$$C^2H^6O = 46; \quad 46\,g \text{ Alcohol} = \frac{46}{0{,}793} = 58\text{ cc}$$

$$3\,OH^2 = 54; \quad 54\text{ „ Wasser} = 54\text{ „ },$$

also zu erwartendes Volum der Mischung	112 cc,
welches in Wirklichkeit bei 15° nur beträgt	108 „

Mischt man bei 15° Alcohol	53,939 cc
und Wasser	49,836 cc,
so nimmt die Flüssigkeit bei 15° nicht den Raum von	103,775 cc
ein, sondern nur von	100,00 cc

53,939 cc	Alcohol wägen	42,78 g
49,836 cc	Wasser „	49,83 „
		92,61 g

100 g dieses Weingeists gehen also hervor aus der Mischung von 46,2 g = 58,3 cc Alcohol
und 53,8 „ = 53,8 „ Wasser.

Bei Weingeistproben mit zunehmendem Alcoholgehalte können demnach ihre specifischen Gewichte nicht in demselben Verhältnisse fallen, wie der Procentgehalt steigt, werde derselbe in Gewicht oder in Raumtheilen ausgedrückt; allerdings sind die Differenzen zwischen specifischem Gewicht und Gehalt bei allen Mischungen von Alcohol und Wasser, die nicht den Werthen $C^2H^6O + 3\,OH^2$ entsprechen, geringer. Das Gesetz, welches die Zusammenziehung der Mischungen beherrscht, ist nicht erkannt; die zahlreichen Tabellen, in welchen man diese Bezie-

hungen darstellt, sind aus besonderen directen Versuchen her vorgegangen und die Lehre von der Ermittelung des Alcohol gehaltes, die *Alcoholometrie*, hat sich angesichts der ungemeinen practischen und wissenschaftlichen Bedeutung aller einschlagen den Fragen, zu einem eigenen Fache ausgebildet, das eine um fangreiche Literatur aufzuweisen hat.

Die Alcoholometrie geht vom specifischen Gewichte des wasserhaltigen Alcohols aus und gibt den Gehalt in verschie dener Weise an. Entweder nämlich sagen die Tabellen aus a) wie viele Raumtheile Alcohol von bestimmter Temperatur aus 100 Raumtheilen des betreffenden Weingeistes von der ge nannten Temperatur, dessen specifisches Gewicht ermittelt wurde zu gewinnen wären. So das Alcoholometer von TRALLES, das sich auf die Temperatur von $15{,}_{55}°$ C (= 60° F) bezieht, wäh rend dem GAY-LUSSAC'schen Centesimal-Alcoholometer die Temperatur von 15° zu Grunde liegt.

b) oder der Gehalt wird ausgedrückt in Gewichtsprocen ten; so nach den RICHTER'schen Tabellen,

c) oder endlich wird auch das Gewicht des in einem be stimmten Volum Weingeist enthaltenen Alcohols vorgeführt eine Methode, welche dem Umstande Rechnung trägt, dass im Verkehr der Weingeist nur gemessen und nicht gewogen wird

Zur Umrechnung der alcoholometrischen Angaben von Volumprocenten in Gewichtsprocente und umgekehrt dienen folgende Formeln:

$$g = \frac{0{,}793 \times v}{s} \quad \text{und} \quad v = \frac{g \times s}{0{,}793}$$

g = Gewichtsprocente
v = Volumprocente
s = specifisches Gewicht des fraglichen Weingeistes
0,793 = specifisches Gewicht des wasserfreien Alcohols.

Die Ermittelung des Alcoholgehaltes kann auch noch in anderer Weise erreicht werden:

1) indem man durch das *Ebullioscop* die Temperatur be stimmt, bei welcher der zu prüfende Weingeist in volles Sieden geräth. Der Siedepunkt muss sich im Verlaufe der Destillation nothwendig rasch ändern, so dass dieses Verfahren nicht ge naue Angaben liefern kann.

2) indem man mit Hülfe des *Vaporimeters* die Dampf spannung weingeistiger Flüssigkeiten beim Siedepunkte des Wassers bestimmt. Nach den p. 78 angeführten Zahlen über die Spannkraft der Alcoholdämpfe lassen sich von dieser Me thode brauchbare Zahlen erwarten; sie erheischt aber grosse

Sorgfalt und ein genau construirtes Instrument, dessen Prüfung nicht so ganz einfach ist.

3) 100 Theile Weingeist lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Kochsalz auf, selbst bei 75° nur erst Theil, 100 Wasser hingegen nehmen bei jeder Temperatur 36 Kochsalz auf. Das Lösungsvermögen weingeistiger Flüssigkeiten für Kochsalz kann daher als Mass des Alcoholgehaltes dienen und ist in der That in der *„hallymetrischen"* Bierprobe verwerthet worden.

Die Prüfungsmethoden 1, 2 und 3 gewähren die Möglichkeit, den Alcoholgehalt von Wein, Bier und andern Flüssigkeiten zu finden, deren specifisches Gewicht darüber wegen der Anwesenheit anderer Stoffe neben Alcohol und Wasser keinen Aufschluss geben kann. Die Methode 2 besonders ist anwendbar für Weine, deren Alcoholgehalt zwischen 8 und 20 pC zu schwanken pflegt.

4) Die grösste Sicherheit erzielt man durch directe Bestimmung, indem man den Alcohol weingeistiger Flüssigkeiten vollständig abdestillirt. Letzteres ist in den meisten Fällen zu erreichen, wenn die Flüssigkeit zuvor so weit mit Wasser verdünnt wird, dass sich davon ungefähr gleich viel ccm, z. B. 50 oder 100, abdestilliren lassen, als die in Untersuchung genommene Probe betrug. In dem Destillat ermittelt man durch Bestimmung seines specifischen Gewichtes den Alcoholgehalt.

Der *qualitative Nachweis des Alcohols* kann auf die Bildung des Jodoforms (§. 38) gegründet werden, oder auf die Ueberführung des Alcohols in Essigsäure und Aldehyd. Diese beiden Verbindungen gehen über, wenn man Weingeist mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure destillirt. Essigsäure lässt sich durch Nachweisung ihrer wesentlichen Eigenschaften (§ 42) erkennen; Aldehyd daran, dass das Destillat, mit ammoniakalischem Silbernitrat zusammengebracht, einen Silberspiegel erzeugt.

Prüfung. Flüchtige Begleiter des Alcohols lassen sich oft durch den Geruch auffinden, der häufig deutlicher hervortritt, wenn man den Weingeist verdunsten lässt oder auch in manchen Fällen, wenn er mit Wasser verdünnt wird; Säuren würden mit Lakmus zu erkennen sein.

Flüchtigkeit, Brennbarkeit, Farblosigkeit sind Eigenschaften des Alcohols, welche durch Beimischung mancher anderer Stoffe

bald beeinträchtigt werden müssten. Gerbstoff, häufig aus Fässern in so geringer Menge in den Weingeist gelangend, dass er sich nicht mehr ohne weiteres verräth, gibt sich doch nach Zusatz von Ammoniak oft noch durch bräunliche oder gelbliche Färbung zu erkennen.

Der Weingeist muss mit wenig leuchtender, nicht russender Flamme verbrennen.

§ 28.

Zu pharmaceutischen Zwecken wird der Alcohol am gewöhnlichsten in der Form gebraucht, wie ihn die Industrie in grösstem Massstabe liefert. Einem solchen Weingeiste von $0{,}_{830}$ bis $0{,}_{834}$ spec. Gewicht bei 15° legt die Pharmacopöe die Bezeichnung *Spiritus* bei. Diese Waare enthält 86 bis 87 Gewichtsprocente, d. h. 90 bis 91 Volumprocente Alcohol und gelangt bei nahezu 80° zum vollen Sieden.

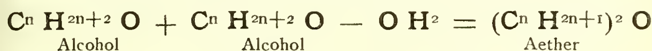
Ueber die Wassermengen, welche alcoholreichem Weingeiste von beliebigem Gehalte zugesetzt werden müssen, um denselben auf bestimmte Procente an Alcohol zu bringen, geben besondere alcoholometrische Tafeln Aufschluss. 7 Gewichtstheile des obigen „Spiritus“ mit 3 Gewichtstheilen Wasser verdünnt, stellen den *Spiritus dilutus* von $0{,}_{892}$ bis $0{,}_{893}$ spec. Gew. dar, enthaltend $60{,}_{9}$ bis 61 Gewichtsprocente oder nahezu $68{,}_{6}$ Volumprocente Alcohol; der Siedepunct liegt etwas über 80°.

Geschichte. Als Arzneimittel scheinen weingeisthaltige Flüssigkeiten zuerst im XIII. Jahrhundert eingeführt worden zu sein; Basilius Valentinus lehrte sie (im XV. Jahrhundert) durch Wasserentziehung vermittelst Pottasche concentriren. Lowitz führte 1796 die vollständige Entwässerung des Alcohols auf demselben Wege durch, Richter im gleichen Jahre vermittelst Chlorcalciums, Lavoisier hatte 1787 als „Hauptbestandtheile“ des Alcohols Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff angegeben, Theodore de Saussure fand schon 1814, also vor der Einführung des jetzigen Verfahrens der Elementaranalyse (1823 bis 1830) für die Zusammensetzung des Alcohols folgende Zahlen: C 52, H $13{,}_{7}$, O $34{,}_{3}$ in 100.

Die frühere Benennung des Weingeistes und Branntweins Aqua ardens, Aqua vitae wurde erst im XVI. Jahrhundert verdrängt durch den Ausdruck Alcohol, welcher eigentlich dem Schwefelantimon (vergl. § 301) zukommt. So findet sich derselbe dem Weingeiste beigelegt bei Libavius zu Ende des XVI. Jahrhunderts.

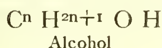
§ 29. AETHER.

Die Bezeichnung *Aether* ist von der am frühesten bekannt ewordenen Verbindung dieser Art auf die ganze zahlreiche Classe hierher gehöriger Substanzen übertragen worden. — Venn von zwei sich zusammenlegenden einwerthigen Alcohol-nolekeln ein Mol. Wasser abgezogen wird, so gelangt man zu er allgemeinen Formel der Aether:



$$\underset{\text{Alcohol}}{C^n H^{2n+2} O} + \underset{\text{Alcohol}}{C^n H^{2n+2} O} - O H^2 = \underset{\text{Aether}}{(C^n H^{2n+1})^2 O}$$

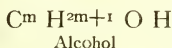
Sie lassen sich auch betrachten als Alcohole, welche den Vasserstoff des Hydroxyls gegen ein Alkyl ausgetauscht haben, leichviel, ob das letztere identisch ist mit dem Alkyl des Al-ohols oder nicht:



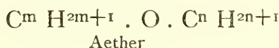
$$\underset{\text{Alcohol}}{C^n H^{2n+1} O H}$$



$$\underset{\text{Aether}}{C^n H^{2n+1} . O . C^n H^{2n+1}}$$



$$\underset{\text{Alcohol}}{C^m H^{2m+1} O H}$$

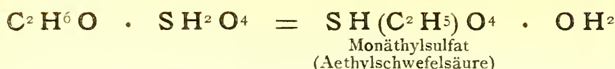


$$\underset{\text{Aether}}{C^m H^{2m+1} . O . C^n H^{2n+1}}$$

Wenn $m + n = p$, so ist ersichtlich, dass durch $^p H^{2p+2} O$ ein Alcohol ausgedrückt ist, dessen procentische usammensetzung mit derjenigen des Aethers $C^{m+n} H^{2m+2n+2} O$ bereinkommt; die Zahl der Elemente ist die gleiche, sie sind Aether wie im Alcohol zu einer Molekel verbunden, aber in bweichender Art zusammengelagert. Verbindungen, welche in esem Verhältnisse zu einander stehen, werden als *metamere* zeichnet, z. B. $\left.\begin{matrix} C^2 H^5 \\ C^2 H^5 \end{matrix}\right\} O$ Aethyläther und $C^3 H^7 . C H^2 O H$ utylalcohol.

Nicht nur chemisch sind die nach diesen beiden Formeln sammengesetzten Flüssigkeiten verschieden, sondern auch hysicalisch; die Siedepunkte der 4 Butylalcohole liegen um bis 80° höher als der Siedepunkt des Aethyläthers.

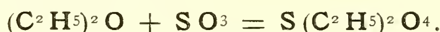
Darstellung. Wie schon § 26 hervorgehoben, sind die cohole fähig, mit Säuren Verbindungen einzugehen, welche n Salzen vergleichbar sind. Aethylalcohol z. B., den man mählich mit concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung zu starker Erhitzung mischt, liefert die sogenannte Wein-hwefelsäure oder Aethylschwefelsäure, d. h. ein saures Sulfat s Alkyls $C^2 H^5$ (Aethyl), nämlich



$$C^2H^6O \cdot SH^2O^4 = SH(C^2H^5)O^4 \cdot OH^2$$

Monäthylsulfat (Aethylschwefelsäure)

Das entsprechende neutrale Sulfat, Diäthylsulfat, entsteht hierbei nicht, sondern nur bei directer Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Aether:

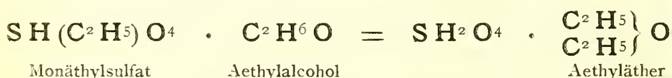


$$(C^2H^5)^2O + SO^3 = S(C^2H^5)^2O^4.$$

Die beiden diesen Sulfaten entsprechenden Classen von Alkylverbindungen heissen *Ester;* die eben angeführten Sulfate sind zu bezeichnen als saurer (primärer) Schwefelsäure-Aethylester und neutraler (secundärer) Schwefelsäure-Aethylester.

Die Aetherificirung ist begleitet von andern Reactionen; im Falle der Schwefelsäure treten z. B. bei der Darstellung des Aethers Schwefligsäure-Anhydrid SO^2 und dunkler gefärbte kohlenstoffreiche Verbindungen auf und geringe Antheile der Schwefelsäure wie des Alcohols entziehen sich unverändert der Zersetzung.

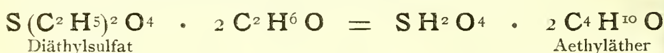
Die Schwefelsäure-Aethylester sind nicht destillirbar; werden sie mit Alcohol erwärmt, so löst sich von 130° an der hier in Frage stehende Aether reichlich ab, indem Schwefelsäure wiederhergestellt wird:



$$SH(C^2H^5)O^4 \cdot C^2H^6O = SH^2O^4 \cdot \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Monäthylsulfat — Aethylalcohol — Aethyläther

und ebenso verhält sich der neutrale Ester:

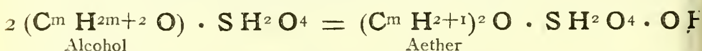


$$S(C^2H^5)^2O^4 \cdot 2\,C^2H^6O = SH^2O^4 \cdot 2\,C^4H^{10}O$$

Diäthylsulfat — Aethyläther

Lässt man zu einem Gemische von Alcohol und Schwefel säure, welches in dieser Reaction begriffen ist, neue Portione Alcohol treten, so wird in einzelnen Regionen wieder saure Sulfat gebildet, jedoch durch weitere Zufuhr von Alcohol imme wieder an andern Stellen des Gemisches in Säure und Aethe zerlegt.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist daher ihrem Endergel nisse nach als Wasserabspaltung zu bezeichnen:



$$2\,(C^m H^{2m+2} O) \cdot SH^2O^4 = (C^m H^{2+1})^2O \cdot SH^2O^4 \cdot OH$$

Alcohol — Aether

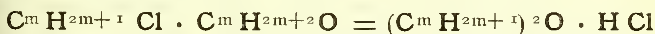
Diese Wirkung beginnt zwar bei Aethylalcohol schon b 96° sehr allmählich, tritt jedoch erst bei einer hoch über de Siedepuncte des Wassers liegenden Temperatur rasch und

bedeutendem Masse ein; das Wasser destillirt sammt dem Aether ab, so weit es nicht durch die Kraft der Schwefelsäure zurückgehalten wird. Demnach müsste die Säure ihre Rolle unbegrenzt lange fortspielen, und eine geringe Menge derselben sehr grosse Mengen Alcohol zu ätherificiren vermögen. In Wirklichkeit ist jedoch diesem Processe nicht nur durch zunehmenden Wassergehalt der Schwefelsäure, wodurch sie ihre ätherificirende Kraft einbüsst, sondern auch durch die nebenher laufenden Vorgänge eine Grenze gezogen, so dass practisch auf 1 Th. Schwefelsäure $S H^2 O^4$ nur 6 bis 7 Th. Weingeist genommen werden und das Gemisch nach allmählicher Zufuhr von mehr als 8 Th. Alcohol keinen Aether mehr liefert oder doch vorwiegend nur Weingeist übergehen lässt. Bei noch fernerem Zusatze von Alcohol und Erwärmung bildet sich wohl noch saures Sulfat, aber der Alcoholüberschuss ist ohne Wirkung auf dasselbe, es zerfällt jetzt in Kohlenwasserstoff (Alkylen) und Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Monalkylsulfat}}{H\,(C^m H^{2m+1})\,S\,O^4} \text{ gibt nur noch } \underset{\text{Alkylen}}{C^m H^{2m}} \text{ und } S\,H^2 O^4$$

Im Falle des Aethylalcohols entsteht hierbei neben etwas $C O^2$, $S O^2$ und Wasser *Äthylen* $C^2 H^4$, der Repräsentant der Reihe der Alkylene $C^n H^{2n}$, welche sich durch einen Mindergehalt von H^2 von den Ethanen § 24 unterscheiden.

Die Aetherbildung erfolgt auch durch Säuren, welche wenig flüchtig sind, wie z. B. durch Arsensäure, Borsäure, Phosphorsäure. Ferner sind auch einige Chlorverbindungen der Schwermetalle und andere Haloidverbindungen, sowie einzelne Sulfate im Stande, mit Alcohol erhitzt Aether zu liefern. Die Haloide bilden nämlich hierbei Alkylhaloid, indem niedrigere Haloidstufen der Metalle oder basische Haloide entstehen. Alkylhaloide setzen sich mit Alcoholen, obwohl viel weniger leicht als die Ester, in Aether um:

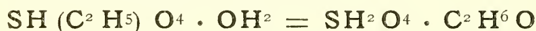


$$C^m H^{2m+1} Cl \cdot C^m H^{2m+2} O = (C^m H^{2m+1})^2 O \cdot H Cl$$

Die Sulfate, welche Aether liefern, zerfallen mit Alcohol in basisches Sulfat und Alkylsulfat; wenn auch nur sehr wenig des letzteren gebildet wird, so ist es immerhin nach dem obigen zur Aetherification befähigt.

Officinell und auch technisch verwendet ist der *Aethyläther*, dessen *Fabrikation* mit Vortheil nur auf die Wirkung der Schwefelsäure gegründet werden kann. Man unterwirft der Destillation aus bleiernen Blasen oder im kleinen aus gläsernen Retorten ein Gemisch von 5 Theilen reinsten Weingeistes (von mindestens 85 Gewichtsprocenten) mit 9 Th. roher Schwefel-

säure. Das im Sandbade sehr vorsichtig erwärmte Gemisch erhält, sobald Aether überzugehen beginnt, vermittelst eines in das Destillirgefäss mündenden Bleirohres den weitern Alcoholzusatz, welchen man so regelt, dass die Flüssigkeit unter fortwährendem gleichmässigem Aufwallen Aether und Wasser entweichen lässt und bei etwa 140° auf ziemlich gleicher Höhe bleibt, bis der Process die schon angedeutete Grenze erreicht. Bevor man tiefere Zersetzungen eintreten lässt, setzt man schliesslich heisses Wasser zu, um durch Zersetzung der Aethylschwefelsäure den Alcohol wiederzugewinnen:



$$SH(C^2H^5)O^4 \cdot OH^2 = SH^2O^4 \cdot C^2H^6O$$

Die Verdichtung der Aetherdämpfe wird durch eine bleierne Kühlschlange erzielt; sie erheischt auch wegen der leichten Entzündlichkeit derselben die grösste Sorgfalt. Das Destillat trennt sich bei richtiger Arbeit in eine wässerige wenig Aether enthaltende und eine obere leichtere Schicht, welche der mit Wasser gesättigte, auch weingeisthaltige Aether bildet. Ausserdem kommen Producte der neben dem Hauptvorgange sich voll ziehenden Reactionen im Destillate vor. Schwefelige Säure wird zunächst durch Schütteln der abgehobenen Aetherschicht mi etwas Kalkhydrat oder mit Braunstein gebunden: Durch de letztern wird die schwefelige Säure in Dithionat übergeführt $2 SO^2 \cdot MnO^2 = S^2MnO^6$. Der vom Aether aufgenommen Weingeist kann durch wiederholtes Schütteln mit Wasser be seitigt werden, wobei aber immer nicht unerhebliche Menge Aether mit in Lösung gehen. Besser wird der rohe von Säur befreite Aether im Wasserbade aus einer kupfernen Blase ode aus Glas rectificirt. Die Dämpfe treten zuerst in ein tubulirte Gefäss, welches mit Wasser von 35° umgeben ist. Diese „*Vorkühler*" steht durch eine Röhre in Verbindung mit eine darunter aufgestellten Flasche, worin sich der verdichtete Wein geist ansammelt, während man die Aetherdämpfe aus dem Vor kühler in andere Kühlgefässe führt, welche am sichersten durc Bleiröhren mit dem ersteren verbunden werden. Das letzt Kühlgefäss darf nicht geschlossen sein, da die bedeutend Spannung der Aetherdämpfe leicht zu Unfällen Veranlassun geben könnte.

Das Moleculargewicht des Alcohols ist 46, oder bei An wendung von Weingeist mindestens 50; 100 Th. sollten als 74 Th. Aether liefern; in Wirklichkeit pflegen ungefähr 50 Th gewonnen zu werden, wie sich im Hinblicke auf die Neben processe erwarten lässt.

Um den Aether vollständig von Weingeist zu befreien, wir er wiederholt mit $^1/_5$ Volum Wasser geschüttelt; so lange let

teres Weingeist aufnimmt, färbt es sich mit einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure grün. Nach dem Aufhören dieser Reduction der Chromsäure schüttelt man den Aether so lange mit öfter zu erneuernden kleinen Mengen gepulverten Chlorcalciums, als dasselbe noch feucht wird und schliesslich mit etwas blankem Natrium. Zuletzt wird der Aether aus trockenen Gefässen rectificirt.

Zusammensetzung:

4 C	48	64,87	4	Vol. C	3,316
10 H	10	13,51	10	„ H	0,693
O	16	21,62	1	„ O	1,106
$(C^2H^5)^2O$	74	100,00	2	„ Aetherdampf	5,115
			1	„ „	2,557

Eigenschaften. Der reine Aether ist eine neutrale, äusserst bewegliche Flüssigkeit, von besonderem Geruche, in der Kälte nicht erstarrend; spec. Gew. bei 0° = 0,736 bei 15° = 0,720
„ 12,5° = 0,723 „ 20° = 0,716

Der Aether verdampft bei jeder Temperatur sehr rasch unter starker Wärmeentziehung und siedet bei 34,9° unter 760 mm Luftdruck. Die Spannung der Dampfes ist bei

— 20°	=	67 mm
0°	=	183 „
30°	=	636 „
40°	=	909 „
100°	=	4950 „
120°	=	7702 „

Der Dampf ist sehr leicht entzündlich und ruft mit Luft gemengt bei der Entzündung gefährliche Explosionen hervor. Bei 12° ist der Aether in 20 Gewichtstheilen Wasser löslich; die Auflösung besitzt ein spec. Gew. von 0,983 und trübt sich durch Erwärmung; 1000 Th. Aether vermögen nur 1 Th. Wasser aufzulösen. Glycerin nimmt weniger Aether auf als das Wasser. Mit Weingeist mischt er sich in jedem Verhältnisse, überhaupt mit den flüssigen Ethanen, Alkylderivaten, namentlich mit Alcoholen, Aethern, Estern, Alkylhaloïden, auch mit den fetten Ölen. Feste Verbindungen der genannten Classen sind reichlich löslich in Aether, besonders auch die Fette, Paraffine und Wachs. Die meisten Harze, viele Alcaloïde, manche organische Säuren lösen sich gleichfalls. Die Zahl der in Aether löslichen anorganischen Salze ist geringer als die der in Alcohol löslichen.

Die *Aufbewahrung* erfordert grösste Vorsicht. Schon der

flüssige Aether dehnt sich sehr stark aus und die Dämpfe entweichen leicht aus nicht genau schliessenden Gefässen oder zersprengen sie bei vollkommenem Schlusse, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkt nähert. Reiner Aether nimmt nur äusserst langsam schwach saure Reaction an; in unreinem bildet sich Essigsäure.

Prüfung. Der Aether darf nicht auf Lakmuspapier wirken und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. *Wassergehalt* wird daran erkannt, dafs geglühte Pottasche, trockenes Chlorcalcium oder Tannin, welche fein gepulvert in kleinen Mengen mit Aether geschüttelt werden, zusammenbacken; entwässertes Kupfersulfat muss darin weiss bleiben. Das specifische Gewicht des Aethers wird durch Gegenwart von Wasser erhöht; ebenso durch *Alkoholgehalt*; letzterer vermehrt die Mischbarkeit beider Flüssigkeiten sehr bedeutend.

Der Alkohol wird nachgewiesen, indem man den Aether mit etwas mehr Wasser schüttelt, als er zu lösen vermag, wobei der Alkohol in das Wasser übergeführt wird; noch besser dient Glycerin, welches Wasser und Alcohol zugleich aufnimmt.

Den letztern erkennt man, nachdem er aus dem Glycerin wieder abdestillirt ist, durch Zusatz einiger Tropfen wässeriger Lösung von Kaliumchromat und Schwefelsäure, wodurch in der Kälte nach kurzer Zeit Reduction zu grünem Chromoxyd eintritt; reiner Aether wirkt nicht so.

Werden 10 Volumina Aether mit 10 Vol. Wasser geschüttelt, so zeigt sich nach der Trennung der beiden Schichten die untere wässerige Schicht um ungefähr 1 Raumtheil vermehrt. Wenn der Aether Weingeist enthält, so wird die Zunahme der untern Schicht sofort weit beträchtlicher. Durch diese mit Hülfe einer graduirten Röhre rasch ausführbare Prüfung können jedoch vergleichbare Resultate nur erhalten werden, wenn man sie unter genau gleichen Bedingungen anstellt.

Glycerin eignet sich noch besser als Wasser.

Wasserfreier Aether mischt sich klar in jedem Verhältnisse mit reinem Schwefelkohlenstoff; eine geringe Menge Wasser, die im Aether enthalten ist, bewirkt starke Trübung des Gemisches.

Aetherweingeist. Eine Mischung von 1 Aether und 3 Weingeist ist der officinelle *Spiritus äthereus* von $0{,}808$ bis $0{,}81$[illegible] spec. Gew. bei 15°.

Geschichte. RAIMUNDUS LULLUS im XIII. und BASILIUS VALENTINUS im XV. Jahrhundert destillirten schon Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist, doch ohne den Aether be

stimmt wahrzunehmen. Dieses geschah erst 1540 durch VALERIUS CORDUS, welcher gleiche Theile Weingeist („Vini ardentis acerrimi“) und Vitriolöl destillirte und die obere Schicht des Destillates als „Oleum vitrioli dulce verum“ abhob. Aber dieser Versuch blieb unbeachtet und selbst die Einführung des Aetherweingeistes durch HOFFMANN, des *Liquor anodynus Hoffmanni* (1706), brachte den Aether selbst zunächst nicht wieder in Erinnerung. Er wurde 1729 abermals entdeckt durch den deutschen Chemiker AUGUST SIGMUND FROBENIUS in London, der die Darstellung des Präparates geheim hielt und daraus ein Geschäft machte. Er nannte dasselbe Spiritus *aethereus*, da der Ausdruck Aether für leichtflüchtige Stoffe schon damals geläufig war. Die von FROBENIUS befolgte Methode der Bereitung des Aethers wurde erst 1741 nach seinem Tode veröffentlicht, war aber inzwischen schon 1731 von STAHL in Berlin, 1732 von POTT ebendaselbst und gleichzeitig auch von HOFFMANN aufgefunden worden. Da man in dem Aether eine umgewandelte Schwefelsäure annahm, so hiess er *Schwefeläther*. BOULLAY zeigte 1807, dass er sich auch vermittelst Phosphorsäure erhalten lasse und dass sehr wenig Säure zur Aetherification hinreiche.

LOWITZ stellte 1796 vermittelst Chlorcalcium zuerst wasserfreien Aether dar. SERTÜRNER erkannte 1816 schon, dass die Weinschwefelsäure nur halb so viel Basis zu sättigen vermag, als die in ihre Zusammensetzung eingehende Schwefelsäure. Die heutigen Ansichten über Aetherbildung wurden seit 1851 hauptsächlich durch WILLIAMSON in London begründet.

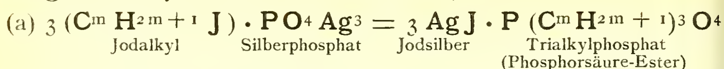
PEREIRA machte zuerst auf die anästhetischen Wirkungen des Aethers aufmerksam; die chirurgische Verwerthung desselben ging 1845 von JACKSON und MORTON in Boston aus.

Das Wort Aether stammt aus der persischen Sprache.

§ 30. ESSIGSÄUREÄTHYLESTER. — AETHER ACETICUS.

Bildung. Nach § 26 findet bei der Erwärmung von Alcohol mit starken Sauerstoffsäuren Wasserabspaltung statt; das Alkyl (Alcoholradical) tritt statt des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffes an den Säurerest und das Hauptproduct dieser Reaction ist ein *Ester* oder sogenannter *zusammengesetzter Aether*. Dieser Process verläuft jedoch nicht so ganz einfach; in geringerem Umfange vollziehen sich noch andere Reactionen und ein Theil der Säure und des Alcohols bleibt unverändert.

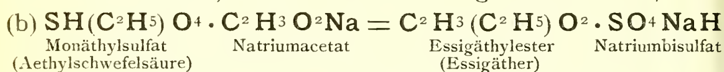
Die Ester können auch noch dargestellt werden durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Metallsalze, z. B.:



(a) $3\,(C^m\,H^{2m+1}\,J) \cdot PO^4\,Ag^3 = 3\,Ag\,J \cdot P\,(C^m\,H^{2m}+{}^1)^3\,O^4$

Jodalkyl — Silberphosphat — Jodsilber — Trialkylphosphat (Phosphorsäure-Ester)

oder durch Einwirkung eines Monalkylesters (sog. Aethersäure oder sauren Esters) auf ein Salz einer organischen Säure, z. B.



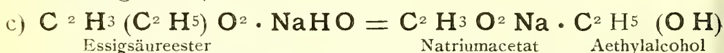
(b) $SH(C^2H^5)\,O^4 \cdot C^2\,H^3\,O^2Na = C^2\,H^3\,(C^2\,H^5)\,O^2 \cdot SO^4\,NaH$

Monäthylsulfat (Aethylschwefelsäure) — Natriumacetat — Essigäthylester (Essigäther) — Natriumbisulfat

Geht die Esterbildung von mehrbasischen Sauerstoffsäuren aus, so entstehen vorzugsweise saure Ester, sogenannte *Aethersäuren*, worin 1 oder mehr At. H ersetzbar sind durch Metalle.

Die Schwefelsäure erzeugt die schon genannten beiden Aethylsulfate, von denen das saure als Aethylschwefelsäure bekannt ist. Die dreibasische Phosphorsäure $P\,H^3\,O^4$ liefert, allerdings nicht so leicht, ein neutrales destillirbares Triäthylphosphat (Phosphorsäureäthylester) $P\,(C^2\,H^5)^3\,O^4$ nach Gleichung (a), zweitens ein saures Diäthylphosphat $P\,H\,(C^2\,H^5)^2\,O^4$ und endlich ein saures Monäthylphosphat $P\,H^2\,(C^2\,H^5)\,O^4$.

Die Ester, besonders diejenigen von saurem Character, werden schon durch heisses Wasser oder sogar bei längerem Zusammenstehen mit kaltem Wasser in freie Säure und Alcohol zerlegt, was durch den Einfluss von Alkalien in hohem Grade beschleunigt wird, z. B.:



c) $C^2\,H^3\,(C^2\,H^5)\,O^2 \cdot NaHO = C^2\,H^3\,O^2\,Na \cdot C^2\,H^5\,(O\,H)$

Essigsäureester — Natriumacetat — Aethylalcohol

Einbasische Säuren können nur einen Ester eines gegebenen einwerthigen Alkyls liefern; der Essigäther ist dieser einzig mögliche Aethylester der Essigsäure.

Darstellung. Dieselbe gründet sich auf die Reaction (b), indem man die Bildung der Aethylschwefelsäure und die des Esters in einer einzigen Operation durchführt. Man mischt Weingeist und Schwefelsäure, giesst die erkaltete Flüssigkeit allmählich zu entwässertem gepulvertem Natriumacetat (§ . .) und unterstützt schliesslich die Einwirkung durch Wasserbadwärme. Die Moleculargewichte: Essigsaures Natrium $C^2\,H^3\,Na\,O^2 = 82$; $S\,H^2\,O^4 = 98$ oder vielmehr des Wassergehaltes wegen 107; Weingeist $= 54$ (Alcohol $= 46$) sind in genügender Uebereinstimmung mit den practischen Vorschriften, welche 6 Natriumacetat (10 krystallisirtes Salz), 7 Schwefelsäure, 4 Weingeist empfehlen.

Das Moleculargewicht des Essigäthers ist 88; man wird also bei gehöriger Abkühlung ungefähr das Gewicht des verbrauch-

ten Acetates an Essigäther gewinnen, wenn man bis zur Trockne destillirt.

Die Schwefelsäure bildet Aethylschwefelsäure, setzt auch Essigsäure in Freiheit und unterstützt ihre Wirkung auf den Alcohol. Es ist in der That nicht nöthig, essigsaures Natrium zu nehmen, sondern man kann auch Essigsäure mit Weingeist und Schwefelsäure destilliren.

Auch die Schwefelsäure ist nicht nothwendig; Eisessig und absoluter Alcohol geben beim Erwärmen schon für sich Essigäther: $C^2 H^4 O^2 \cdot C^2 H^6 O = C^2 H^3 (C^2 H^5) O^2 \cdot O H^2$.

Aber die Schwefelsäure wirkt viel rascher, als die Essigsäure, so dass in der Praxis erstere immer zugesetzt wird, sei es, dass man Natriumacetat anwende oder erst daraus die Essigsäure abdestillire und diese alsdann mit Weingeist und Schwefelsäure verarbeite. Bei dem letztern Verfahren ist die Destillation wegen der Abwesenheit eines festen Körpers angenehmer.

Der Essigäther ist aus den im vorigen Paragraph angedeuteten Gründen nicht sofort rein; er enthält hauptsächlich geringe Mengen von Weingeist und Essigsäure, von denen er befreit wird, indem man jeweilen wiederholt 1 Vol. Wasser mit 5 Vol. des Esters schüttelt. Der Weingeist geht, allerdings von nicht unerheblichen Mengen des Esters begleitet, in das Waschwasser über; die Säure wird nöthigenfalls durch Zusatz von Magnesia beseitigt

Zum Waschen dient eine umgestürzte Flasche mit doppelt durchbohrtem Korke, welcher zwei Röhren trägt; vermittelst der einen lässt man das Wasser ab, durch die andere tritt Luft ein. Zuletzt wird der Ester mit gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, abgegossen und aus dem Wasserbade rectificirt, wobei man nicht bis auf den letzten Tropfen abdestillirt, da selbst der reinste Ester durch Zersetzung eines geringen Antheiles einen sauren Rückstand hinterlässt. Zweckmässiger Weise rectificirt man daher denselben nochmals bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur über sehr wenig blankes Natrium.

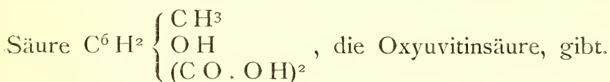
Zusammensetzung:	4 C	48	54,5
	8 H	8	9,1
	2 O	32	36,4
$C^2 H^3 (C^2 H^5) O^2$		88	100,0

Eigenschaften. Der Essigsäureäthylester ist eine neutrale, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die noch nicht in feste Form gebracht worden ist. Spec. Gew. bei 0° = 0,910, bei 15° = 0,898, Siedepunkt 74,3°.

In Betreff der Lösungsverhältnisse nähert sich der Essigäther sehr dem Aether, warmes Wasser nimmt weniger des

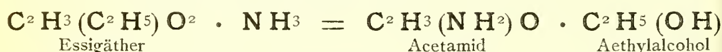
ersteren auf als kaltes. Er zeigt in ziemlichem Grade die allgemeine Neigung des Ester, in Säure und Alcohol zu zerfallen, besonders im wasserhaltigen Zustande.

Mit blankem Natrium erhitzt, liefert der Essigäther Natriumessigäther, welcher sich mit Chloroform erhitzt und eine krystallisirbare, in die Classe der aromatischen Körper gehörige



Säure $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ (CO.OH)^2 \end{cases}$, die Oxyuvitinsäure, gibt.

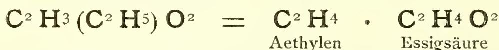
Mit Ammoniak erwärmt liefern die Ester *Amide* und den ihnen entsprechenden Alcohol, z. B.:



$$\underset{\text{Essigäther}}{C^2H^3(C^2H^5)O^2} \cdot NH^3 = \underset{\text{Acetamid}}{C^2H^3(NH^2)O} \cdot \underset{\text{Aethylalcohol}}{C^2H^5(OH)}$$

Das Acetamid entsteht auch beim Erhitzen von Ammoniumacetat unter Wasseraustritt (§ 206).

Durch eine zu mässiger Rothglut erhitzte Röhre getrieben, zerfällt der Essigäther der Hauptsache nach in folgender Weise:

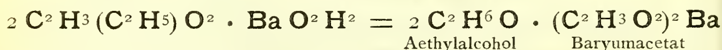


$$C^2H^3(C^2H^5)O^2 = \underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4} \cdot \underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2}$$

In noch höherer Temperatur wird die Essigsäure in Wasser, Kohlensäure, Aceton, Methan zerlegt.

Prüfung. Die Praxis trägt dem Umstande Rechnung, dass die schwierig zu erreichende vollständige Beseitigung der letzten Spuren von Weingeist nicht nothwendig ist und fordert daher von dem Präparate nur ein spec. Gew. von $0{,}_{900}$ bis $0{,}_{904}$. Mit Wasser geschüttelt, wie bei Aether (§ 29) angegeben, zeigt der Ester eine Abnahme von 1 Volum, also 10 pC, wodurch ein Alcoholgehalt von 4 pC angezeigt ist. War der Essigäther aber nicht durch Chlorcalcium entwässert, so wird er eine weit beträchtlichere Volumverminderung erleiden.

Wenn man Barytkrystalle $BaH^2O^2 + 8\,OH^2$ in 10 Th. heissen Wassers klar gelöst, während einiger Stunden in starker, gut geschlossener Flasche auf 40° erwärmt mit Essigäther stehen lässt, so wird er zerlegt:



$$2\,C^2H^3(C^2H^5)O^2 \cdot BaO^2H^2 = 2\,\underset{\text{Aethylalcohol}}{C^2H^6O} \cdot \underset{\text{Baryumacetat}}{(C^2H^3O^2)^2Ba}$$

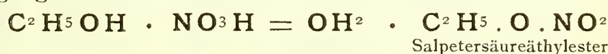
Hatte man vorher bestimmt, wie viel Zehntelnormalsalpetersäure erforderlich ist, um so viel Baryt zu neutralisiren, als in den Ester gegeben wurde, so lässt sich nach der Zersetzung messen, wie viel Barytwasser noch übrig geblieben. Dem ver-

brauchten durch Essigsäure neutralisirten Baryt entspricht der Gehalt des Präparates an Ester.

Geschichte. Graf LAURAGAIS destillirte 1759 aus Kupferacetat gewonnene starke Essigsäure mit Alcohol und erhielt so den Essigäther, was SCHEELE 1782 erst nach Zusatz von Schwefelsäure gelang. PELLETIER bestätigte 1786, dass Essigsäure schon allein den Alcohol, obwohl weniger leicht, in Ester verwandelt.

§ 31. SALPETRIGSÄUREÄTHYLESTER.

Bildung. Die einbasische Salpetersäure NO^3H kann mit einem einwerthigen Alcohol nur einen Ester bilden, also mit Aethylalcohol nur das Aethylnitrat $C^2H^5 . O . NO^2$ und eben so die salpetrige Säure NO^2H nur das Aethylnitrit $C^2H^5 . O . NO$. Wenn Säuren auf Alcohole wirken, so beschränkt sich die Reaction, wie schon (§ 29) erwähnt, nicht auf einfache Aetherification oder Esterbildung. Die Alcohole sind leicht oxydationsfähig und die Salpetersäure ist sehr geneigt, Sauerstoff abzugeben; nothwendig müssen also bei der Vermischung von Salpetersäure mit Alcohol je nach Umständen verschiedene Vorgänge stattfinden. Die einfachste Reaction:



$$C^2H^5OH \cdot NO^3H = OH^2 \cdot \underset{\text{Salpetersäureäthylester}}{C^2H^5 . O . NO^2}$$

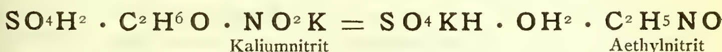
lässt sich nur unter besondern Vorsichtsmassregeln durchführen und das Product derselben, der Salpeterester (Aethylnitrat), verpufft sehr leicht beim Erhitzen über den Siedepunkt (85°)

Das Nitrit, Salpetrigsäureäthylester, kann direct erhalten werden, wenn man Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids zu abgekühltem Alcohol treten lässt:



$$N^2O^3 \cdot 2 (C^2H^5 . OH) = OH^2 \cdot 2 C^2H^5 . O . NO$$

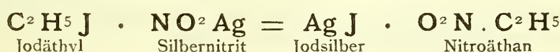
oder indem Schwefelsäure, Alcohol und Kaliumnitrit des Destillation unterworfen werden:



$$SO^4H^2 \cdot C^2H^6O \cdot \underset{\text{Kaliumnitrit}}{NO^2K} = SO^4KH \cdot OH^2 \cdot \underset{\text{Aethylnitrit}}{C^2H^5NO}$$

Dieser Ester ist in Wasser wenig löslich, von $0_{,947}$ spec. Gew. bei 0°; er siedet schon bei $17_{,50}$ und ist weniger haltbar als das Nitrat.

Wird Jodäthyl auf Silbernitrit gegossen, so entsteht ausser etwas Salpetrigsäureäthylester unter sehr lebhafter Einwirkung *Nitroäthan:*



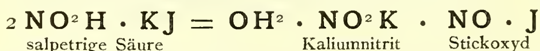
$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} \cdot \underset{\text{Silbernitrit}}{NO^2Ag} = \underset{\text{Jodsilber}}{AgJ} \cdot \underset{\text{Nitroäthan}}{O^2N . C^2H^5}$$

Nitroäthan ist isomer mit Salpetrigsäureäthylester, besitzt aber ein spec. Gew. von $1,_{058}$ bei 13° und siedet bei 112° ohne Zersetzung.

Wegen seiner grossen Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit eignet sich der Salpetrigsäureäthylester nicht zur Anwendung in reinem Zustande. Seine weingeistigen Auflösungen sind daher unter dem Namen Spiritus nitri dulcis, *Spiritus ätheris nitrosi*, in die arzneiliche Praxis eingeführt. Diese Präparate stellt man durch Destillation von überschüssigem Weingeist mit Salpetersäure dar, wobei namentlich auch Aldehyd und Essigester in geringer Menge übergehen und Oxalsäure, Kohlensäure nebst zahlreichen andern Producten durch Oxydation des Alcohols entstehen. Salpeterester bildet sich hierbei nicht, da die Salpetersäure zu salpetriger Säure und selbst zum Theil zu Stickoxyd NO reducirt wird.

Darstellung des Spiritus ätheris nitrosi. Eigenschaften. Bei der sehr manigfaltigen Art der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alcohol je nach ihrer Concentration, ihrem Mengenverhältnisse und der Leitung der Destillation, ist es erforderlich, die gegebenen Vorschriften genau einzuhalten. Pharmacopoea Germanica schreibt vor, 12 Th. Weingeist und 3 reine Salpetersäure von $1,_{185}$ spec. Gew. zu destilliren und 10 Th. übergehen zu lassen. Letztere werden durch Magnesia von Säure befreit, nach 24 Stunden abgegossen und aus dem Dampfbade rectificirt. So erhält man eine Flüssigkeit von $0,_{84}$ bis $0,_{850}$ spec. Gew., welche ihre schwach gelbliche Färbung und den angenehmen Geruch dem Aethylnitrit verdankt. Sie ist mit Wasser mischbar, weil der Ester schon in 50 Th. Wasser und weit reichlicher in Weingeist löslich ist.

Dass Spiritus aetheris nitrosi unvermeidlich immer wieder sauer wird, selbst bei der Aufbewahrung in kleinern gefüllten Gläsern an kühler Stelle, liegt in der Natur der Sache. Wird derselbe auf eine concentrirte frische Auflösung von Eisenchlorür gegossen, so wird sehr bald so viel salpetrige Säure frei, als erforderlich ist, um an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten jene dunkelbraune Zone zu entwickeln, welche für Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxyd characteristisch ist. Wenn ein mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichener, dann getrockneter Papierstreifen mit etwas Spiritus aetheris nitrosi befeuchtet wird, so scheidet sich Jod ab:



$$2\,\underset{\text{salpetrige Säure}}{NO^2H} \cdot KJ = OH^2 \cdot \underset{\text{Kaliumnitrit}}{NO^2K} \cdot \underset{\text{Stickoxyd}}{NO} \cdot J$$

Nachdem der Weingeist verdunstet ist, entsteht auf Zusatz von Wasser blaue Jodstärke auf dem Papier.

Unter den in kleinen Mengen neben dem Ester im Spiritus aetheris nitrosi vorkommenden Substanzen lässt sich Aldehyd an der dunkeln Färbung erkennen, welche das Präparat auf Zusatz von Aetznatron annimmt.

Die Darstellung des Spiritus aetheris nitrosi erfordert Vorsicht, indem die Einwirkung bei zu rascher Erwärmung sich bis zu gefährlichster Heftigkeit steigern kann, wie denn concentrirte Salpetersäure in der Kälte zu Weingeist gemischt, nach kurzer Zeit starke Erhitzung herbeiführt.

Die Einwirkung lässt sich mässigen, wenn man die Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure auf Kosten von Kupfer, Eisen oder Stärkemehl vor sich gehen lässt. Setzt man dem Gemenge auf 6 Th. Salpetersäure 1 Th. Metall oder Stärkemehl zu, so bleibt um so mehr Alcohol zur Esterbildung übrig; das Destillat kann also nicht der obigen Vorschrift entsprechen, eignet sich aber sehr wohl zur Gewinnung des reinen Esters. Man lässt zu diesem Zwecke nur so viel übergehen als Salpetersäure genommen wurde und entwässert dieses Destillat nach und nach, bei Winterkälte, vermittelst Chlorcalcium.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS scheint den Salpetrigsäureester wenigstens wahrgenommen zu haben und *Spiritus nitri dulcis* oder *dulcificatus* bezeichnete wohl lange Zeit ein Präparat das durch Mischung von Salpetersäure und Weingeist gewonnen, Spuren des Esters enthalten mochte, aber KUNKEL erhielt 1681 zuerst aus dieser Mischung eine aufschwimmende ätherische Flüssigkeit; GEORG M. G. HENKEL lehrte 1761 den Ester durch Destillation darstellen.

§ 32. SALPETRIGSÄUREAMYLESTER.

Wenn man nach § 39 dargestelltes Monäthylsulfat mit Kali sättigt und das Kaliumäthylsulfat (äthylschwefelsaures Kalium) mit Salpeter der Destillation unterwirft, so erhält man nicht Salpetersäureäthylester, sondern Zersetzungsproducte desselben. Bei gleicher Behandlung des Kaliumamylsulfats $K (C^5 H^{11}) S O^4$ tritt ebenfalls eine tiefere Zersetzung ein, so dass statt des Salpetersäureesters derjenige der salpetrigen Säure $N (C^5 H^{11}) O^2$ erhalten wird. Man kann ihn auch durch Einleiten von $N^2 O^3$ in Amylalcohol darstellen. Er ist gelblich, von $0{,}_{905}$ spec. Gew. bei $14{,}_5°$, siedet bei 99°, riecht aromatisch, wirkt beklemmend und Kopfweh erregend.

Unter dem Namen *Fruchtäther* finden Ester Verwendung, deren angenehmer Geruch an Obst erinnert. So heisst der Essigsäureamylester $C^2 H^3 (C^5 H^{11}) O^2$ *Birnöl*; er siedet bei 140°. Mit demselben ist metamer der Baldriansäureäthylester

$C^5 H^9 (C^2 H^5) O^2$, der bei 135° siedet. Beide Ester können in isomeren Modificationen auftreten. — Unter den Bestandtheilen ätherischer Öle kommen verschiedene Ester vor.

§ 33. AETHYLCHLORÜR.

Bildung. Den Sauerstoffsäuren entsprechend, wirken auch die Wasserstoffsäuren auf die Alcohole ein und bilden die *Alkylhaloïde*, die Chlorwassersäure z. B.:

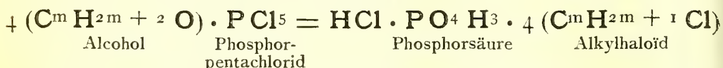


$$C^m H^{2m+2} O \cdot Cl H = O H^2 \cdot C^m H^{2m+1} Cl$$

Alcohol — Alkylchlorür

Die Stelle des in der Wasserstoffsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffes wird durch das Alcoholradical eingenommen; auf die Ethane $C^m H^{2m+2}$ bezogen, erscheinen die Alkylhaloïde als einfache Substitutionsproducte ersterer durch Austausch von H gegen Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Ebensowenig wie bei der Esterbildung beschränkt sich der Process hier auf die obige einfache Reaction; man kann sie weit vollständiger durchführen, wenn man ein Phosphorhaloid statt einer Wasserstoffsäure benutzt, z. B.



$$4 (C^m H^{2m+2} O) \cdot P Cl^5 = H Cl \cdot P O^4 H^3 \cdot 4 (C^m H^{2m+1} Cl)$$

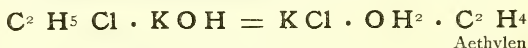
Alcohol — Phosphorpentachlorid — Phosphorsäure — Alkylhaloïd

Die Alkylhaloïde riechen ätherartig und sind in Wasser wenig löslich; durch weingeistige Alkalien werden sie wie die Ester, doch schwieriger, in Alcohole zurückgeführt:



$$C^2 H^5 Cl \cdot K O H = K Cl \cdot C^2 H^5 . O H.$$

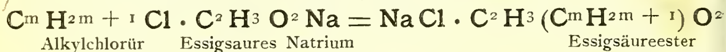
Hierbei aber greift das Alkali zugleich tiefer ein und bildet unter Umständen viel mehr *Alkylen* (§ 85) als Alcohol:



$$C^2 H^5 Cl \cdot K O H = K Cl \cdot O H^2 \cdot C^2 H^4$$

Aethylen

Wirkt ein Alkylhaloïd statt des Esters in der Reaction (b) § 90, so entsteht der entsprechende Ester:

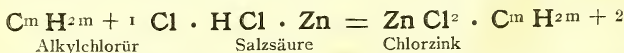


$$C^m H^{2m+1} Cl \cdot C^2 H^3 O^2 Na = Na Cl \cdot C^2 H^3 (C^m H^{2m+1}) O^2$$

Alkylchlorür — Essigsaures Natrium — Essigsäureester

und aus diesem Ester kann durch Alkali nach Gleichung (c) § 90 wieder der Alcohol gewonnen werden.

Wenn Wasserstoff im Augenblicke der Entwickelung mit Alkylhaloïden zusammengebracht wird, so bilden sich die Ethane:



$$C^m H^{2m+1} Cl \cdot H Cl \cdot Zn = Zn Cl^2 \cdot C^m H^{2m+2}$$

Alkylchlorür — Salzsäure — Chlorzink

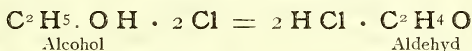
Das Aethylchlorür erhält man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in absoluten Alcohol.

Die Reaction geht auch sehr leicht von Statten, wenn man n zwei Theilen Weingeist von 92 Gewichtsprocenten 1 Th. Zinkchlorid löst, auf 75° erwärmt und trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet. Bei der erstern Darstellung kann man das Aethylchlorür durch Verdünnung des Gemisches mit Wasser in der Kälte als aufschwimmende Schicht erhalten oder abdestilliren; in diesem Falle, wie bei der zweiten Methode muss durch Abkühlung auf 0° die Verdichtung des Aethylchlorürs herbeigeführt werden.

Dasselbe siedet schon bei 11° und besitzt bei 0° ein spec. Gew. von $0,_{9214}$. Zum officinellen Gebrauche würde sich daher nur eine weingeistige Auflösung des Aethylchlorürs eignen. Eine solche hat nicht Aufnahme gefunden, denn der *Spiritus aetheris chlorati* enthält nur geringe Mengen davon.

Darstellung des Spiritus aetheris chlorati. Pharmacopoea Germanica lässt ein Gemisch von 6 Th. roher Salzsäure ($1,_{160}$ bis $1,_{170}$ spec. Gew.) und 24 Weingeist auf kleine Stückchen Braunstein giessen, so dass letztere in der sehr geräumig zu wählenden Retorte nicht bedeckt werden. Unter guter Abkühlung lässt man 25 Theile überdestilliren, schüttelt letztere mit etwas gelöschtem Kalk und rectificirt, so dass 21 Th. erhalten werden. Das Präparat muss farblos, nicht sauer, von $0,_{838}$ bis $0,_{842}$ spec. Gew. sein. Es vereinigt den ätherischen Geruch und aromatischen süsslichen Geschmack des Aethylchlorürs und seiner Chlorderivate mit den bezüglichen Eigenschaften des Weingeistes.

Der erste Angriff der Salzsäure auf den Weingeist kann wohl etwas Aethylchlorür erzeugen, alsbald aber wird sich dasselbe durch Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff weiter verändern und zugleich auch der Alcohol vom Chlor angegriffen werden:



$$C^2H^5.OH \cdot 2Cl = 2HCl \cdot C^2H^4O$$

Alcohol — Aldehyd

Im Aldehyd beginnt sofort Ersatz der Wasserstoffatome durch Chlor. Die geringsten Temperaturänderungen oder sonstige Unterschiede in der Durchführung der Destillation müssen, wie leicht ersichtlich, im Stande sein, dem Processe bald diese, bald jene Richtung zu geben, so dass das Präparat keine unveränderliche Zusammensetzung bieten kann, selbst wenn genau nach Vorschrift gearbeitet wird.

Prüfung. Weingeistige Silbernitratlösung muss sich mit Spiritus aetheris chlorati klar mischen; man kann das Chlor als Chlorsilber nachweisen, nachdem man das Präparat mit

weingeistigem Ammoniak digerirt und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft hat. Der geringe Rückstand enthält nun etwas Salmiak, dessen Anwesenheit man durch Silbernitrat erkennt. Auf Salpetrigsäureester kann nach § 31 durch Nachweisung der salpetrigen Säure geprüft werden.

Geschichte. Schon BASILIUS VALENTINUS behandelte Weingeist mit Salzsäure und erhielt ohne Zweifel Auflösungen von Aethylchlorür in Alcohol. ROUELLE, stellte es 1759 durch Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist dar und schied es mit Wasser ab. WOULFE (1767) erhielt es durch Einleiten von Salzsäuregas in Weingeist.

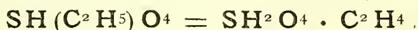
Derartige Präparate waren als leichter Salzäther bekannt.

Die Vorschrift von WESTRUMB (1782), nämlich Destillation von Weingeist, Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure lieferte den „schweren Salzäther". In der That kommt mehreren Substitutionsproducten, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entstehen, ein specifisches Gewicht von ungefähr $1{,}_5$ zu. Die Bezeichnung Spiritus aetheris chlorati hätte demnach einem vorzugsweise Aethylchlorür enthaltenden Präparate gelassen werden und nicht auf die chlorirten Producte übertragen werden sollen. Die obige Vorschrift stammt im wesentlichen von SCHEELE her (1782).

§ 34. AETHYLENDICHLORÜR.

Elaylchlorid. Liquor hollandicus.

Bildung. Das Alkylen des Aethyls, das *Aethylen* $CH^2 = CH^2$, kann einfacher als nach § 29 durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alcohol gewonnen werden, wenn man weit mehr von ersterer anwendet, als zur Aetherbildung erforderlich ist. Mischt man allmälig 6 Th. Schwefelsäure zu 1 Th. Weingeist und erwärmt die Flüssigkeit in einem geräumigen Kolben, so zerfällt das anfangs auftretende Monalkylsulfat (Weinschwefelsäure) in Säure und Aethylen:



$$SH(C^2H^5)O^4 = SH^2O^4 \cdot C^2H^4.$$

Wie bei der Darstellung des Aethers kann auch hier bei guter Leitung der Destillation und geregeltem weiterem Zuflusse von Weingeist und Säure die Entwickelung längere Zeit hindurch fortgehen. Immerhin zeigt schon die dunkle Färbung, welche der Kolbeninhalt annimmt, so wie das Auftreten von CO^2 und SO^2, dass noch andere Zersetzungen nebenher laufen.

Das Aethylen, auch *Elayl* oder *ölbildendes Gas* genannt, kann durch Druck und möglichst starke Abkühlung zu einer

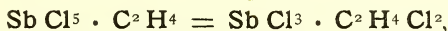
Flüssigkeit verdichtet werden. Es riecht nicht eben angenehm und wirkt schädlich auf den Organismus.

Die Alkylene entstehen, wie das Aethylen zeigt, aus den Alcoholen durch Wasserentziehung, welche auch durch Zinkchlorid oder sogar bei den nicht flüchtigen Alcoholen durch einfaches Erhitzen derselben erreicht werden kann. Unter sich bilden die Alkylene der einwerthigen Alcohole die homologe Reihe $C^n H^{2n}$, welche mit dem Namen der *Olefine* belegt wird.

Die Olefine vereinigen sich leicht mit Brom und mit Chlor zu schweren, mit Wasser nicht mischbaren „*öligen*" Flüssigkeiten.

Darstellung des Aethylendichlorürs, Aethylenum chloratum. Aethylen und Chlor, beide getrocknet, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sonnenlichte, unter Erwärmung.

Leitet man durch geschmolzenes Antimonchlorür $Sb\,Cl^3$ bei ungefähr 80 — 90° gleiche Volumina Aethylen und Chlor, so destillirt Aethylendichlorür über. Das Antimonchlorid nimmt nämlich leicht Cl^2 auf, überträgt dasselbe aber sofort an das Aethylen:



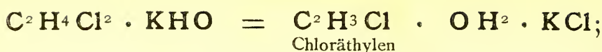
$$Sb\,Cl^5 \cdot C^2 H^4 = Sb\,Cl^3 \cdot C^2 H^4 Cl^2,$$

so dass sich der Process sehr lange fortführen lässt; die Ausbeute bleibt aber immer sehr gering.

Das übergegangene Chlorür wird mit wenig Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Kalkhydrat, gewaschen und rectificirt.

Zusammensetzung.	2 C	24	2 Vol. C	1,658
	4 H	4	4 „ H	0,277
	2 Cl	71	2 „ Cl	4,906
$CH^2Cl \,.\, CH^2Cl$		99	2 Vol. .	6,841
			1 Vol. Aethylendichlorür	3,420

Eigenschaften. Das Aethylendichlorür ist eine farblose, sehr bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,280 spec. Gew. bei 0° und 1,247 bei 18°; bei 85° siedend, mit grün gesäumter Flamme brennend. Mit Wasser mischt es sich nicht, wohl aber mit Aether und Alcohol. Es verändert Lakmuspapier nicht und wird beim Schütteln mit weingeistiger Silbernitratlösung nicht getrübt. Zur Nachweisung des Chlors im Aethylendichlorür dient sein Verhalten beim Erwärmen mit weingeistigem Kali:



$$C^2H^4Cl^2 \cdot KHO = \underset{\text{Chloräthylen}}{C^2H^3Cl} \cdot OH^2 \cdot KCl;$$

das Chloräthylen (Vinylchlorid), erst bei — 18° flüssig, entweicht.

Prüfung. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure darf das Aethylendichlorür selbst bei 80° nicht gefärbt werden; ein Gehalt an Chloroform hat Erhöhung des specifischen Gewichtes zur Folge und lässt sich durch die § 37 angegebenen Reactionen nachweisen.

Aethylidendichlorür erniedrigt umgekehrt das specifische Gewicht des Aethylendichlorürs.

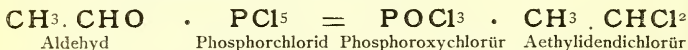
Geschichte. Das Aethylengas scheint schon 1669 von BECHER, bestimmter aber 1779 von INGENHOUSS wahrgenommen worden zu sein. Seine Verbindung mit Chlor entdeckten 1795 DEIMAN, PAETS VAN TROOSTWIJK, BONDT und LAUWERENBURGH in Amsterdam, weshalb das Aethylendichlorid den Namen Oel der holländischen Chemiker, Liquor hollandicus erhielt. FOURCROY nannte demgemäss das Aethylen Gaz oléfiant; dass letzteres nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, hatten die 4 Holländer festgestellt. Seit 1849 wurde das Aethylendichlorür durch englische Chirurgen als Anaestheticum in die Praxis eingeführt.

§. 35. AETHYLIDENDICHLORÜR.

Dichloräthan. Vinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Darstellung. Im Aethylen sind die Atomgruppen $CH^2 = CH^2$ anzunehmen; von einem procentisch gleich zusammengesetzten Körper, welcher der Formel $CH^3 . CH$ entspräche, müssten offenbar andere Eigenschaften zu erwarten sein. Dieses nicht isolirte Radical ist mit dem Namen *Aethyliden* belegt worden; seine Verbindungen unterscheiden sich thatsächlich von den entsprechenden Derivaten des Aethylens.

Wenn man Aldehyddampf langsam zu stark abgekühltem Phosphorchlorid treten lässt und nach Beendigung der Einwirkung das Gemisch der Destillation unterwirft, so erhält man unter 90° hauptsächlich Aethylidendichlorür:



$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH^3.CHO} \cdot \underset{\text{Phosphorchlorid}}{PCl^5} = \underset{\text{Phosphoroxychlorür}}{POCl^3} \cdot \underset{\text{Aethylidendichlorür}}{CH^3.CHCl^2}$$

die Krystalle des Phosphorchlorids schmelzen und sieden bei 148°, das Phosphoroxychlorür kocht erst bei 110°; das Aethylidendichlorür kann daher leicht abdestillirt werden.

Auch aus Aethylchlorür entsteht durch vorsichtig gemässigte Einwirkung von Chlor dieselbe Verbindung in reichlicher Menge:



$$C^2H^5Cl \cdot 2Cl = HCl \cdot CH^3.CHCl^2$$

Im Sonnenlichte oder bei grossem Ueberschusse von Chlor finden mit grösster Heftigkeit weitergehende Reactionen statt.

Das bei guter Abkühlung gesammelte Aethylidenchlorür wird durch Waschen mit wenig Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Kalkhydrat entsäuert, mit Chlorcalcium von Wasser befreit und rectificirt. — Die Reindarstellung des Aethylidenchlorürs wird sehr erschwert durch das gleichzeitige Auftreten verwandter Chlorsubstitutionsproducte.

Zusammensetzung. Procentisch gleich dem Aethylendichlorür.

Eigenschaften. Dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit von $1{,}_{174}$ spec. Gew. bei 17°; bei 60° siedend, mit Wasser nicht mischbar. Vom Chloroform unterscheidet sich das Aethylidendichlorür dadurch, dass es schon im Dunkeln unter Salzsäurebildung Chlor aufnimmt; Chloroform wird nur im Sonnenlichte von Chlor angegriffen.

Ferner unterscheidet sich das Chloroform durch die § 37 angegebenen Reactionen. — Das Aethylendichlorür weicht durch specifisches Gewicht und Siedepunkt ab.

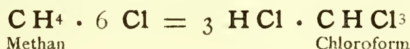
Geschichte. Bei der weitern Chlorirung des Aethylchlorürs entstehen, wie oben angedeutet, neben oder nach dem Aethylidendichlorür auch $CH^2Cl.CCl^3$, bei 102° siedend und $CHCl^2.CCl^3$, Pentachloräthan, bei 158° siedend. Gemenge aller drei Substanzen und wohl noch anderer waren seit 1850 als *Aether anaestheticus* im Gebrauch. Dieses Präparat zeigte $1{,}_6$ spec. Gew. und 110° — 130° Siedepunkt; es ist jetzt verdrängt durch Chloroform und das 1870 von LIEBREICH empfohlene Aethylidendichlorür. Letzteres war 1857 von WÜRTZ, 1858 von GEUTHER zuerst dargestellt worden.

§ 36. CHLOROFORM.

Trichlormethan. Formyltrichlorid.

Bildung. Das Chloroform ist eines der Producte der Einwirkung des Chlors auf Methan und seine Derivate, aber auch die entsprechenden Aethanverbindungen und noch sehr viele andere organische Körper vermögen unter verschiedensten Umständen Chloroform zu liefern.

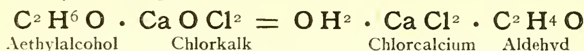
Am einfachsten ist seine Entstehung aus dem Grubengas (Sumpfgas, Methan):



$$\underset{\text{Methan}}{CH^4} \cdot 6\,Cl = 3\,HCl \cdot \underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3}$$

Wie das freie Chlor wirkt auch der Chlorkalk z. B. auf die Alcohole. Wird Aethylalcohol mit Chlorkalk destillirt, so treten nach einander hauptsächlich folgende Reactionen ein:

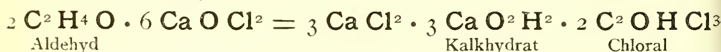
(a) Aldehydbildung



$$C^2H^6O \cdot CaOCl^2 = OH^2 \cdot CaCl^2 \cdot C^2H^4O$$

Aethylalcohol — Chlorkalk — Chlorcalcium — Aldehyd

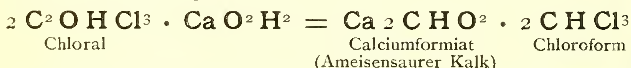
(b) Chloralbildung:



$$2\,C^2H^4O \cdot 6\,CaOCl^2 = 3\,CaCl^2 \cdot 3\,CaO^2H^2 \cdot 2\,C^2OHCl^3$$

Aldehyd — Kalkhydrat — Chloral

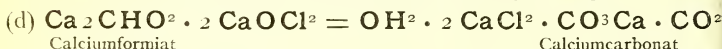
(c) Chloroformbildung:



$$2\,C^2OHCl^3 \cdot CaO^2H^2 = Ca\,2\,CHO^2 \cdot 2\,CHCl^3$$

Chloral — Calciumformiat (Ameisensaurer Kalk) — Chloroform

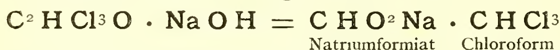
Nebenbei wird auch wohl das Formiat bei Überschuss von Chlorkalk unter Kohlensäureentwickelung zerlegt:



$$\text{(d)}\ Ca\,2\,CHO^2 \cdot 2\,CaOCl^2 = OH^2 \cdot 2\,CaCl^2 \cdot CO^3Ca \cdot CO^2$$

Calciumformiat — Calciumcarbonat

Darstellung. Das nach p. 110 gewonnene Chloral kann durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in kurzer Zeit in feste Form, Metachloral, übergeführt und nach dem Zerreiben durch Erwärmen mit Natronlauge zersetzt werden:



$$C^2HCl^3O \cdot NaOH = CHO^2Na \cdot CHCl^3$$

Natriumformiat — Chloroform

In grösstem Masstabe jedoch erhält man das Chloroform durch Destillation von reinem Weingeist in der Stärke von 86 Gewichtsprocenten Alcohol mit gutem Chlorkalk, der nicht weniger als 25 pC actives Chlor (§ 260) enthalten darf. Derselbe wird nach und nach mit heissem Wasser zu gleichmässigem Brei angerieben, in eine sehr geräumige Blase gegeben und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur unter Umrühren allmählich der Weingeist beigemischt.

Bei richtiger Leitung der Destillation geht alles Chloroform ohne Feuerung über und die Temperatur hält sich bei 70° bis 73°. In höherer Temperatur verläuft die Einwirkung unter Aufbrausen sehr stürmisch und gibt leicht andere Producte. 4 Theile Weingeist, 30 Chlorkalk, 100 Wasser sind passende Verhältnisse, welche im besten Falle 2,8 Theile Chloroform zu liefern vermögen. Das Destillat bildet zwei Schichten; die untere wird mittelst des Scheidetrichters getrennt, wenn nöthig mittelst kleiner Mengen wässeriger Sodalösung entsäuert, durch wiederholtes Schütteln mit gepulvertem Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbade rectificirt.

Zusammensetzung.

C	12	10,0	1 Vol. C	0,829
H	1	0,8	1 „ H	0,069
3 Cl	106,5	89,2	3 „ Cl	7,350
$CHCl^3$	119,5	100,0	2 Vol. Chloroformdampf	8,248
			1 „ „	4,124

Eigenschaften. Chloroform ist eine farblose, eigenthümlich riechende und schmeckende Flüssigkeit von 1,525 sp. G. bei 0°, 1,500 bei 15°, bei 60,5° siedend. In sehr niedriger Temperatur kann es zum Erstarren gebracht werden und schmilzt bei — 70° wieder Ein brennender Holzspan, den man in Chloroformdämpfe einführt, verlöscht; mit Chloroform gemischter Weingeist brennt mit stark russender Flamme.

Das Chloroform löst sich erst in 200 Theilen Wasser und nimmt seinerseits nur sehr wenig des letztern auf. Mit den meisten flüssigen Alcoholen und ihren Derivaten mischt sich das Chloroform in jedem Verhältnisse; es löst die in Alcohol oder in Aether leicht löslichen Körper noch reichlicher als diese beiden Flüssigkeiten.

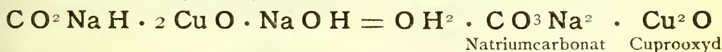
Aehnlich wie der Alcohol im Stande ist, mit Choral und einigen Salzen zusammen zu krystallisiren, so scheint auch das Chloroform wenigstens z. B. mit Cinchonidinhydrochlorat eine Verbindung eingehen zu können.

Erwärmt man wässerige Chloroformlösung oder etwas Chloroform selbst mit alkalischem Kupfertartrat (Vorschrift dazu bei Traubenzucker), so bildet sich eine Spur von Natriumformiat:



$$CHCl^3 \cdot 4\ NaOH = 2\ OH^2 \cdot 3\ NaCl \cdot CHO^2Na$$

Das letztere veranlasst dann die Abscheidung von rothem Cuprooxyd (Kupferoxydul):



$$CO^2NaH \cdot 2\ CuO \cdot NaOH = OH^2 \cdot \underbrace{CO^3Na^2}_{\text{Natriumcarbonat}} \cdot \underbrace{Cu^2O}_{\text{Cuprooxyd}}$$

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengeschüttelt, zeigt das nachher wieder klar aufschwimmende Chloroform weder Erhitzung noch Färbung; setzt man einige Tropfen wässeriger Lösung von Kaliumbichromat bei, so findet keine Reduction desselben zu grünem Chromoxyd statt.

Kalium und Natrium greifen selbst bei 60° das Chloroform nicht an; wird es mit wässerigem oder weingeistigem Ammoniak in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht sehr bald Salmiak.

Bei der Darstellung des Chloroforms mischen sich dem-

selben, wenn nicht die richtige Temperatur eingehalten wird, andere Chlorsubstitutionsproducte bei, welche zur Zersetzung geneigt sind; ein in dieser Weise verunreinigtes Chloroform nimmt daher besonders im Sonnenlichte und bei Zutritt von Feuchtigkeit leicht Chlorgeruch oder den ähnlichen Geruch des Phosgengases $C\,O\,Cl^2$ und saure Reaction an. Reines Chloroform scheint unter solchen Umständen, obwohl sehr viel langsamer, doch auch allmählich ähnlichen Zersetzungen zu unterliegen; für sich im geschlossenen Rohre wochenlang auf 100° erhitzt, verändert es sich nicht.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Chloroform durch einen geringen Gehalt an Alcohol auffallend viel haltbarer wird, so dass jetzt ein Chloroform mit ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ pC Alcohol in der Praxis eingebürgert ist; das spec. Gew. des Präparates sinkt dadurch auf $1{,}_{490}$ bei 15° und der Siedepunkt steigt auf 62°.

§ 37.

Prüfung. Die erwähnte geringe Menge Alcohol reicht hin, um beim Schütteln des Chloroforms mit wenig Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure die Grünfärbung infolge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd hervorzurufen.

Das mit gleich viel Weingeist verdünnte Chloroform soll Lakmus nicht verändern und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Bei tagelangem Verweilen auf concentrirter Schwefelsäure unter gelegentlichem sanftem Umschwenken des Probeglases darf das Chloroform auch der obersten Säureschicht keine Färbung mittheilen. Ist dieses in geringem Grade der Fall, das Chloroform aber sonst richtig beschaffen, so kann es von den Verunreinigungen, welche die Färbung veranlassen, befreit werden, indem man es wiederholt mit reiner concentrirter Schwefelsäure schüttelt.

Uebergiesst man das Chloroform mit wässeriger Silbernitratlösung und erwärmt ganz gelinde, so dass das erstere langsam abdunstet, so darf in der Silberlösung keine Veränderung erfolgen; durch eine weisse Trübung würde Salzsäure, durch Reduction des Silbers Aldehyd angezeigt werden.

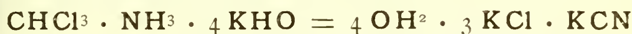
Mischt man weingeistige Silbernitratlösung mit Chloroform, so kann krystallinisches Silbernitrat niederfallen, welches sich vom Chlorsilber leicht unterscheidet, indem ersteres von mehr Weingeist gelöst wird.

Enthält das Chloroform freies Chlor, so nimmt es beim ›chütteln mit Jodkalium, das in 20 Theilen Wasser gelöst ist, od mit schön violetter Farbe auf.

Durch das zerstreute Licht wird alcoholhaltiges Chloroform icht verändert.

Zur *Nachweisung* des Chloroforms können folgende Reac- onen dienen:

a) Bildung von *Cyankalium*, wenn Chloroform mit Ammo- iak und etwas festem Aetzkali geschüttelt oder besser während iniger Stunden in zugeschmolzener geräumiger Röhre im Vasserbade erwärmt wird:

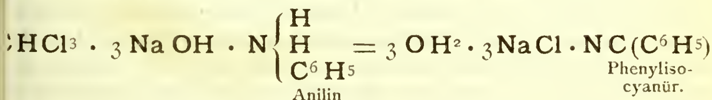


$$CHCl^3 \cdot NH^3 \cdot 4\,KHO = 4\,OH^2 \cdot 3\,KCl \cdot KCN$$

Man giesst die Flüssigkeit ab, fügt ein wenig Eisenvitriol ebst einer Spur Eisenchlorid zu und übersättigt mit Salzsäure, orauf sich nach kurzem Stehen in gelinder Wärme Flocken von erlinerblau ausscheiden. Oder man kann auch die cyankalium- altige Flüssigkeit mit etwas Schwefelammonium zur Trockne erdampfen, den Rückstand mit wenig Wasser aufnehmen, mit alzsäure schwach übersättigen und filtriren. In der ablaufen- en Flüssigkeit ist Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalten, elche mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine blutrothe arbe annimmt.

b) Die Bildung von *Schwefelcyanammonium* findet statt, enn man Chloroform nur kurze Zeit in geschlossener Röhre der in einem fest verschlossenen Glase mit weingeistigem chwefelammonium erhitzt. Die Flüssigkeit wird eingedampft nd wie in (a) geprüft.

c) Wenn Chloroform mit Natron und einem Alkylamin § 22) behandelt wird, so entsteht statt des Kaliumcyanürs as entsprechende Alkylisocyanür (Isonitril). Wenn man z. B. er wässrigen Chloroformlösung weingeistiges Aetzkali oder etznatron und Phenylamin (Anilin) zusetzt, so entsteht bei ge- ndem Erwärmen Phenylisocyanür:

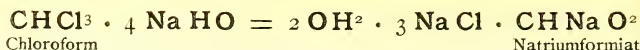


$$CHCl^3 \cdot 3\,Na\,OH \cdot N\begin{cases} H \\ H \\ C^6H^5 \end{cases} = 3\,OH^2 \cdot 3\,NaCl \cdot NC(C^6H^5)$$

Anilin — Phenyliso-cyanür.

Das letztere ist an seinem durchdringenden, aromati- chen und betäubenden Geruch kenntlich; es ist eine blaugrün chillernde bei 160° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von itterem Geschmacke, im Schlunde das Gefühl des Erstickens ervorrufend.

d) Mit alcoholischer Alkalilösung erwärmt setzt sich das Chloroform in folgender Weise um:

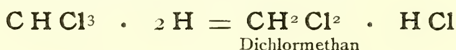


$$CHCl^3 \cdot 4\,Na\,HO = 2\,OH^2 \cdot 3\,Na\,Cl \cdot CH\,Na\,O^2$$

Chloroform — Natriumformiat

Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Alcohols unte
Zusatz von Wasser erkennt man in der neutralisirten kalte
Flüssigkeit das *Chlornatrium* vermittelst Silbernitrat; wird da
Filtrat erwärmt, so tritt Reduction des Silbers auf Kosten de
Formiates ein.

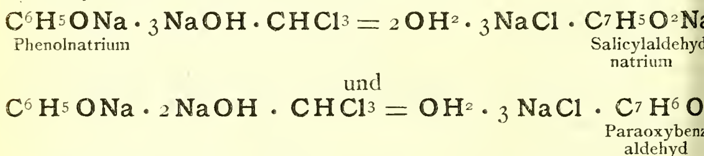
e) Durch Wasserstoff kann man das Chloroform in Dichlor
methan (Methendichlorür, Bichlorformafer), eine dem Aethylen
chlorür ähnlich riechende, bei 40° siedende Flüssigkeit ver
wandeln, wobei auch *Salzsäure* entsteht, welche in der wässe
rigen Schicht zu erkennen ist, wenn man Chloroform mit Zin
und verdünnter Schwefelsäure stehen lässt:



$$CHCl^3 \cdot 2\,H = CH^2Cl^2 \cdot HCl$$

Dichlormethan

f) Wenn man bei 50° in 6 Th. Wasser 2 Th. Pheno
und 4 Th. festes Aetznatron auflöst und nach und nach unte
Schütteln 3 Th. Chloroform zusetzt, so entstehen unter bedeu
tender Erwärmung, welche gemässigt werden muss, hauptsäch
lich die beiden isomeren Aldehyde der Salicylsäure und de
Paraoxybenzoësäure:



$$C^6H^5ONa \cdot 3\,NaOH \cdot CHCl^3 = 2\,OH^2 \cdot 3\,NaCl \cdot C^7H^5O^2Na$$

Phenolnatrium — Salicylaldehyd-natrium

und

$$C^6H^5ONa \cdot 2\,NaOH \cdot CHCl^3 = OH^2 \cdot 3\,NaCl \cdot C^7H^6O$$

Paraoxybenz-aldehyd

Die Flüssigkeit nimmt violette, zuletzt rothe Farbe an
welche vermuthlich auf der Bildung von Rosolsäure $C^{20}H^{16}O$
beruht. Nachdem das unzersetzte Chloroform abdestillirt ist
wird die Flüssigkeit angesäuert, worauf sich das Salicylaldehy
als röthliche ölige Schicht daraus erhebt. Der untern wässe
rigen Schicht kann man mit Aether das Paraoxybenzaldehy
entziehen und es aus heissem Wasser umkrystallirt in schwac
aromatischen bei 116° schmelzenden Nadeln erhalten. Der lieb
liche Geruch des Salicylaldehyds ist derjenige der Blüthen vo
Spiraea Ulmaria; er ist bei weitem weniger durchdringend al
der unter c) erwähnte Geruch des Phenylcyanürs.

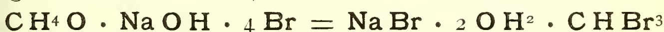
Geschichte. LIEBIG entdeckte 1831 das Chloroform, inden
er Chloral mit Kali zersetzte; fast gleichzeitig wurde es auc
ganz selbstständig, bevor LIEBIG'S Arbeit bekannt wa
von SOUBEIRAN in Paris durch Destillation von Chlor
kalklösung mit Weingeist erhalten. Auch von GUTHRIE i
New-York scheint das Chloroform zu derselben Zeit bemerk

orden zu sein. DUMAS stellte dessen Zusammensetzung 1834 st und gab ihm den Namen. Es wurde erst von 1847 an lgemeiner bekannt, als SIMPSON in Edinburgh seine einschlä-rnde Wirkung zu chirurgischen Zwecken nutzbar machte.

§ 38.

BROMOFORM.

Diese äusserst angenehm, dem Chloroform ähnlich riechende ei 152° siedende Flüssigkeit von $2{,}_9$ sp. G. bei 12° entsteht nter anderem bei Einwirkung von Brom auf Methylalcohol bei egenwart von Alkalien, z. B.



$$CH^4O \cdot NaOH \cdot 4\,Br = NaBr \cdot 2\,OH^2 \cdot CHBr^3$$

Das Bromoform erstarrt bei — 9° zu farblosen Krystallen; ine Dampfdichte beträgt nicht weniger als $8{,}_{63}$. Es ist noch cht in die Praxis eingeführt worden.

JODOFORM.

Trijodmethan. Formyltrijodid.

Bildung. Diese Verbindung entsteht in ausserordentlich elen Fällen bei der Einwirkung von Jod und ätzenden oder hlensauren Alkalien auf Ethane und ihre Derivate, z. B.:



$$^2H^6O \cdot CO^3Na^2 \cdot 8\,J = 2\,OH^2 \cdot CO^2 \cdot 2\,NaJ \cdot 2\,CHJ^3$$

Allein der Process verläuft nicht in dieser Einfachheit, in-em sich unter andern Producten auch Ameisensäure, Essig-her, jodsaures Natrium bilden, so dass die Ausbeute an Jodo-rm weit geringer ausfällt, als obige Gleichung verspricht.

Auch Zuckerarten, Dextrin, Eiweiss und viele andere orga-sche Körper sind im Stande, Jodoform zu erzeugen.

Darstellung. In einer Auflösung von 2 Th. krystallisirten hlensauren Natriums (Soda) in 10 Wasser setzt man 1 Th. Veingeist, erwärmt auf 70° und trägt nach und nach 1 Th. epulvertes Jod ein. Bei langsamer Abkühlung schiesst das doform in kleinen, gegen 20 Procent des verbrauchten Jods etragenden Krystallen an. Diese werden ausgewaschen, bis e abtropfende Flüssigkeit weder Jodnatrium noch Jodat (nach 242 zu erkennen) enthält und durch Pressen zwischen Papier, letzt über Schwefelsäure getrocknet.

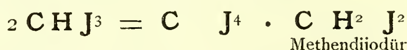
Die Mutterlauge liefert möglicherweise noch mehr Krystalle, achdem der nicht verbrauchte Weingeist davon abgezogen ist; e wird weiterhin auf Jodnatrium und dieses z. B. zu Jodblei

verarbeitet, wenn man nicht von vornherein statt der Soda Kaliumbicarbonat anwendet, um Jodkalium als Nebenproduct zu gewinnen. Auch kann man der Mutterlauge wieder Soda und Weingeist zufügen, sie auf 70° erwärmen und eine eben hinreichende Menge Chlor einleiten, um das Jod frei zu machen, worauf dasselbe erneute Ausbeute an Jodoform liefert, welche dann im ganzen 50 pC des in Arbeit genommenen Jods übersteigen kann.

Zusammensetzung.		
C	12	3,0
H	1	0,3
3 J	381	96,7
CHJ^3	394	100,0

Eigenschaften. Die gelben Krystalle des Jodoforms, von ungefähr 2,0 specifischem Gewicht, gehören dem hexagonalen System an; aus verdünnten Flüssigkeiten erhält man sie oft in microscopischen sechsstrahligen Gruppen. Das Jodoform besitzt einen safranartigen, sehr stark an Gefässen haftenden Geruch; seine alcoholische Lösung schmeckt unangenehm süsslich. Obwohl erst bei 120° schmelzend, verdunstet das Jodoform schon bei mittlerer Temperatur ganz erheblich, sehr rasch bei 100° und lässt sich mit Wasserdämpfen, nicht für sich, ohne Zersetzung destilliren. Rasch für sich erhitzt gibt es Jod aus. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Chloroform und den mit diesem mischbaren Flüssigkeiten. Doch erfordert es gegen 80 Theile kalten und etwa 10 kochenden Weingeistes und 20 Th. kalten Aethers zur Lösung.

Bei 150° in geschlossenem Rohre scheint eine Zersetzung, zunächst in folgender Richtung, einzutreten:



$$2\,CHJ^3 = C\,J^4 \cdot \underbrace{C\,H^2\,J^2}_{\text{Methendijodür}}$$

doch scheidet sich sehr bald auch Jod ab. Das Methendijodür, (Methylenjodid), eine gelbliche, bei 2° krystallisirende, bei 180° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, von 3,3 sp. G., lässt sich in dieser Weise gewinnen, nicht aber der Jodkohlenstoff.

Leichter entsteht das Methendijodür, wenn man Jodoform mit Jod auf 150° erhitzt, oder wenn man es mit weingeistiger Kalilösung kocht. Wässerige Aetzlauge greift selbst beim Kochen das Jodoform nicht an.

Auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Jodoform oder Chloroform entsteht Methendijodür:



$$CHJ^3 \cdot HJ = CH^2J^2 \cdot 2\,J$$

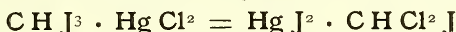
Ein trockenes Gemenge von Jodoform und Phosphorchlo-
d zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von Chloroform,
ohl kaum in folgender einfacher Weise:



$$2\,CHJ^3 \cdot 3\,PCl^5 = 6\,J \cdot 3\,PCl^3 \cdot 2\,CHCl^3,$$

dem auch wohl $CHCl^2J$, Chlorjodoform, entsteht.

Dieses bildet sich bei der Destillation von Jodoform
it Quecksilberchlorid, oder beim Erhitzen der ätherischen Lö-
ngen beider Substanzen auf 150°:



$$CHJ^3 \cdot HgCl^2 = HgJ^2 \cdot CHCl^2J$$

Chlorjodoform ist eine farblose Flüssigkeit von $2{,}_{40}$ sp. G.
i $21{,}_{5}$°, bei 131° siedend; an der Luft färbt sie sich durch
ıstritt von Jod.

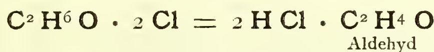
Durch Einwirkung von Brom auf Jodoform entsteht flüssi-
s Bromjodoform $CHBr^2J$, das bei 0° zu farblosen Krystal-
ı erstarrt.

Mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber erhitzt, wird
s Jodoform zersetzt; beim Zusammenreiben mit Kalium oder
ıtrium erfolgt Explosion.

Geschichte. SÉRULLAS entdeckte 1822 das Jodoform und
elt es, die so äusserst geringe Menge Wasserstoff übersehend,
· Jodkohlenstoff; DUMAS erkannte 1834 seine Zusammensetzung
htig und benannte es demgemäss. BOUCHARDAT empfahl es
erst (1837) zu medicinischer Anwendung.

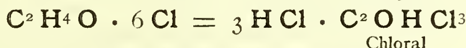
§ 39. CHLORALHYDRAT.

Bildung. Wie nach § 36 Gleichung a und b durch Ein-
rkung von Chlorkalk auf Alcohol zuerst Aldehyd und dann
ıloral entsteht, so ist dieses auch der Fall, wenn statt des
ılorkalks Chlorgas angewendet wird:



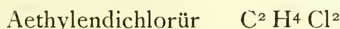
$$C^2H^6O \cdot 2\,Cl = 2\,HCl \cdot \underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^4O}$$

d

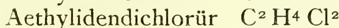


$$C^2H^4O \cdot 6\,Cl = 3\,HCl \cdot \underset{\text{Chloral}}{C^2OHCl^3}$$

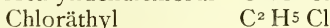
Der Vorgang bleibt aber keineswegs auf diese einfache
eaction beschränkt (und durch directe Einwirkung von Chlor
f Aldehyd wird nicht einmal Chloral erhalten), sondern es bil-
n sich auch noch andere Chlorsubstitutionsproducte, z. B.:



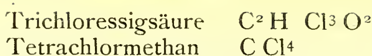
Aethylendichlorür $C^2H^4Cl^2$



Aethylidendichlorür $C^2H^4Cl^2$



Chloräthyl C^2H^5Cl



Trichloressigsäure $C^2 H Cl^3 O^2$
Tetrachlormethan $C Cl^4$

Auch wenn Chlor auf Kohlenhydrate einwirkt, tritt Chloral auf.

Das Chloral ist eine bei 99° siedende Flüssigkeit von $1,_{502}$ sp. G. bei 18°; es besitzt einen durchdringenden Geruch und seine Dämpfe greifen die Augen sehr stark an. Mit der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, erstarrt es nach einigen Tagen zu *Metachloral*, einer porcellanartigen Masse, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, im übrigen die chemischen Eigenschaften des Chlorals unverändert besitzt. Bei der Destillation für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure geht das Metachloral in Chloral zurück, aber dieses wird ohne äussere Veranlassung sehr bald wieder fest.

Mischt man das Chloral mit wenigen Procenten Wasser, so entsteht eine Lösung, in welcher sich bald Metachloral bildet. Werden aber zu 100 Th. Choral 12 Th. Wasser auf einmal gegeben, so erstarrt es zu Krystallen von Chloralhydrat.

Darstellung. Trockenes Chlorgas wird ununterbrochen, aber langsam während einiger Wochen in Weingeist von mindestens 94 Gew.-Procenten geleitet, zuletzt unter Erwärmung auf 60°, bis die Salzsäureentwickelung nachlässt.

Das mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure vermischte Rohproduct wird alsdann durch Erwärmen in kupfernen, verbleiten und mit Rückflusskühler versehenen Blasen von Chlor und Salzsäure befreit; hierauf destillirt zwischen 95 und 100° das Chloral ab. Dasselbe wird rectificirt, in Glasgefässen aufgefangen und in das Hydrat übergeführt.

Indem man 12 pC. Wasser zu dem wasserfreien Chloral gibt, trägt man Sorge, die Temperatur auf 45° zu bringen, worauf erst bei Abkühlung auf etwa 35° die Ausscheidung lockerer Krystalle des Hydrates beginnt, so dass der alsdann noch flüssige Theil abgegossen werden kann, um dichtere, bei manchen Käufern beliebtere Krusten zu erhalten. Vollständig rein fällt das Chloralhydrat aus, wenn man es schliesslich aus warmem Benzin oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

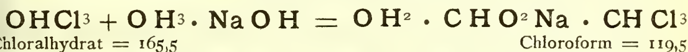
Wird das Moleculargewicht des Weingeistes = 48 gesetzt, so würden daraus $165,_5$ Chloralhydrat hervorgehen können, wenn keine Nebenproducte entständen. Bei der Fabrication im grossen wird kaum so viel Chloralhydrat gewonnen, als man Alcohol verbraucht.

Zusammensetzung.	2 C	24,10		
	O	16,10	. . . 147,5	89,13
	H	1,10		
	3 Cl	106,5		
	OH^2	. . . .	18,10	10,87
$Cl^3COH + OH^2$ oder $CCl^3CH(OH)^2$		. .	165,5	100,00

Eigenschaften. Die Krystalle des Chloralhydrates gehören n monoklinischen System an und sind ausgezeichnet spalt-. Sie schmelzen unter Verbreitung eines stechenden Ge-hes bei 58° zu einer Flüssigkeit von 1,575 spec. Gew., welche 46° wieder erstarrt. Die Krystalle zerfallen bei 78° in loral und Wasser; ersteres liefert, besonders noch in Ge-schaft von Wasser, nicht brennbare Dämpfe. Bei 0° t 1 Theil Wasser 2 Theile Chloralhydrat unter Erkältung einer anfangs neutralen Flüssigkeit von eigenthümlichem arfem Geschmacke, welcher bei Verdünnung verschwindet, ald der Gehalt der Auflösung auf etwa $^1/_{300}$ sinkt. Die ystalle werden auch aufgenommen von allen flüssigen hlenwasserstoffen, Alcoholen und Aetherarten, von ätherischen l fetten Oelen. Von Schwefelkohlenstoff bedarf das Chloral-lrat bei 17° ungefähr 45 Th. zur Lösung, bei 45° nur 4 eile; diese Flüssigkeit enthält mehr Wasser in klarer Lösung, Schwefelkohlenstoff allein aufzunehmen vermag.

Es scheint keine Flüssigkeit zu geben, in welcher Chloral-lrat unlöslich wäre. Auf Wasser kreisen seine Stückchen e Campher.

Die § 36 erwähnte Zersetzung des Chlorals durch Alkalien ht genau nach jenem Schema vor sich, wenn reines Chloral-drat z. B. mit Aetznatron erwärmt wird:



$$OHCl^3 + OH^3 \cdot NaOH = OH^2 \cdot CHO^2Na \cdot CHCl^3$$

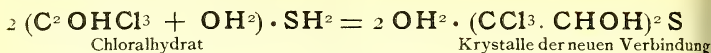
hloralhydrat = 165,5 Chloroform = 119,5

5,5 : 119,5 = 100 : 72,2; d. h. 100 Chloralhydrat liefern ,2 Chloroform, welche Menge, in Grammen ausgedrückt, bei ° einem Volum von 48,1 ccm entspricht, da das specifische ewicht des Chloroforms = 1,50.

Das Chloralhydrat wird auch zersetzt beim Erhitzen mit m sechsfachen Gewichte Glycerin auf ungefähr 200°; neben loroform geht bei 82° siedender senfölartig riechender neisensäureallylester $CH(C^3H^5)O^2$ über.

Eine Lösung von 3 Th. Chloralhydrat in 1 Wasser gibt i der Sättigung mit Schwefelwasserstoff nach einer Stunde

infolge nachstehender Reaction farblose Krystalle von mercaptanähnlichem Geruche:

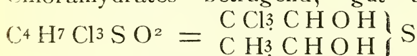


$$2\,(C^2OHCl^3 + OH^2) \cdot SH^2 = 2\,OH^2 \cdot (CCl^3 . CHOH)^2 S$$

Chloralhydrat — Krystalle der neuen Verbindung

Letztere lösen sich in Alcohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, werden aber durch Wasser zersetzt.

Wird Schwefelammonium jener Chloralhydratlösung zugesetzt, so entstehen rothe oder rothbraune amorphe Niederschläge unter Ausscheidung von Schwefel; durch frisches Kaliumsulfhydrat entstehen, jedoch höchstens bis 3 pC des angewendeten Chloralhydrates betragend, gut ausgebildete Rhomboëder:



$$C^4 H^7 Cl^3 S O^2 = \left. \begin{matrix} C\,Cl^3 . C\,H\,O\,H \\ C\,H^3 . C\,H\,O\,H \end{matrix} \right\} S$$

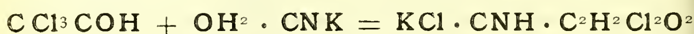
Nach dem Genusse von Chloralhydrat tritt im Harne die krystallisirbare *Urochloralsäure* (vermuthlich $C^7 H^{12} Cl^2 O^6$) auf.

Bringt man eine concentrirte Auflösung von Chloralhydrat mit Silbernitrat zusammen, so tritt im Dunkeln, aber nur sehr langsam, Reduction des Silbers ein, durch Gegenwart von Ammoniak wird sie rasch hervorgerufen. Beim Schütteln einer Auflösung von 3 Chloralhydrat in 1 Wasser mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit findet eine Vereinigung beider Verbindungen statt. Auch mit Cyanwasserstoff tritt das Chloralhydrat bei anhaltender Erwärmung auf 120° zu einer gleichfalls krystallisirenden beständigen Verbindung zusammen.

In allen diesen und in noch andern Beziehungen verhält sich das Chloral wie ein Aldehyd; in $CH^3 . CHO$ hat Austausch von H^3 gegen Cl^3 ohne Aenderung der Aldehydnatur stattgefunden. Sowie das Aldehyd durch Oxydation in $CH^3 . COOH$, Essigsäure, übergeht, so liefert das Chloralhydrat leicht Trichloressigsäure $CCl^3 . COOH$.

Man setzt zu diesem Zwecke das Chloralhydrat mit 3 Theilen rauchender Salpetersäure während einiger Tage dem Sonnenlichte aus und destillirt die bei 195° siedende chlorirte Säure ab, oder man mischt allmählich unter Abkühlung concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumpermanganat, worauf trichloressigsaures Kalium $C^2 Cl^3 O^2 K$ entsteht.

Gibt man vorsichtig zu 2 Th. Cyankalium, welche mit absolutem Alcohol zerrieben werden, 5 Th. Chloralhydrat in weingeistiger Lösung, so entweicht Blausäure unter Bildung von Dichloressigsäure:



$$C\,Cl^3 COH + OH^2 \cdot CNK = KCl \cdot CNH \cdot C^2H^2Cl^2O^2$$

Wird die Mischung erwärmt bis die Einwirkung aufhört l mit Wasser verdünnt, so scheidet sich Dichloressigsäure-ylester $C^2 H Cl^2 O^2. C^2 H^5$ als dickliche Flüssigkeit aus, lche bei 157° abdestillirt werden kann.

Die Umwandlung des Chlorals in Aldehyd gelingt leicht, nn man seine concentrirte Auflösung in Berührung mit Zink 50° bringt und allmälig verdünnte Salzsäure zugiesst. Das 21° siedende Aldehyd erstarrt in der sehr stark abzuküh-den Vorlage theilweise zu der festen polymeren Form des ·aldehyds.

Prüfung. Die Krystalle des Chloralhydrats müssen trocken l neutral sein; ihre wässerige Lösung zeigt saure Reaction. n prüft daher auf freie Säure in weingeistiger Lösung; diese f auch durch Silbernitrat nicht getrübt werden. Das Chlor nn im Chloralhydrat nachgewiesen werden, nachdem man es rauchender Schwefelsäure erwärmt hat.

Das Chloralhydrat muss sich ohne Rückstand verflüchtigen l darf von erwärmter concentrirter Schwefelsäure nicht braun ärbt werden; dieselbe entzieht ihm Wasser und verwandelt in festes Chloral (Metachloral).

Die schärfste Prüfung des Chloralhydrats gründet sich auf in pg. 111 angeführte Zerlegung mit Aetznatron. 1 Mol. loralhydrat $= 165{,}5$ verlangt 1 Mol. Natron $Na H O = 40$, n. 1000 cc Normalnatronlösung. Man wägt zu diesem Zwecke 3. 6,620 g Chloralhydrat ab, löst es in gleichviel Wasser und st bei gelinder Erwärmung 44 cc Normalnatron zufliessen. zur Zerlegung nur 40 cc erforderlich sind, so muss die ıssigkeit jetzt alkalisch reagiren, aber durch 4 cc Normalsalz-re wieder neutral werden, sofern man mit reinem Chloral-lrat zu thun hatte. Ist zur Neutralisirung mehr Salzsäure orderlich, so war nothwendig entsprechend weniger Chloral ·handen. Nennt man a die Zahl der zugesetzten cc Natron, lie der Normalsalzsäure, x das wirklich vorhandene Chloral-lrat, so ist $x = (a - b)\, 0{,}1655$.

Das Chloroform, das in dieser Art gebildet wird, setzt sich r bald klar ab; nimmt man die Zersetzung in einer graduir-Glasröhre vor, so kann es scharf gemessen werden. 10 g loralhydrat geben 4,8 cc Chloroform, so dass dessen Volum ort Aufschluss über die geprüfte Waare gibt.

Diese Prüfung ist um so wichtiger, als das Chloral im nde ist, bei Gegenwart von Alcohol mit demselben zu einer n Chloralhydrat äusserst ähnlichen Verbindung zusammenzu-ten. Dieses *Chloralalcoholat* ist weniger löslich im Wasser, dass es zunächst, mit gleich viel Wasser zusammengebracht,

nur ölige Tropfen bildet, die sich erst bei weiterem Wasserzusatze klar auflösen, wie es bei dem Hydrat sofort geschieht; auf eine reine Wasserfläche gestreute Schüppchen des Chloralalcoholates gerathen in kreisende Bewegung. Das Alcoholat schmilzt schon bei 50°, beginnt jedoch erst bei 115° zu sieden; seine Dämpfe sind, im Gegensatze zum Hydrat, entzündlich.

Das Moleculargewicht des Alcoholats $C^2OHCl^3 + C^2H^6O$ ist $= 147{,}5 + 46 = 193{,}5$.

$193{,}5$ Chloralalcoholat erfordern zur Zersetzung dieselbe Menge Natronlauge, nämlich 1000 cc, welche zur Zerlegung von $165{,}5$ g Chloralhydrat nothwendig ist. 10 g Chloralhydrat werden also zersetzt durch $60{,}4$ cc Normalnatronlauge, aber 10 g Chloralalcoholat schon durch $51{,}7$ cc Normalnatronlauge. Da die Zersetzung in beiden Fällen unabhängig vom Krystallwasser und vom Alcohol verläuft, so gibt 1 Mol. Chloralalcoholat, in Gramm ausgedrückt, auch nicht mehr und nicht weniger als $119{,}5$ g Chloroform, nämlich 1 Mol.; 100 g des Alcoholats liefern also nur $61{,}8$ g $= 41{,}2$ cc Chloroform.

Durch diese volumetrischen Bestimmungen gibt sich somit das Alcoholat gleichfalls zu erkennen. Befeuchtet man dasselbe in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, so findet eine sehr lebhafte Entwickelung rother Dämpfe statt, während Chloralhydrat bei gleicher Behandlung nicht angegriffen wird.

Geschichte. Chloral und Chloralhydrat wurden 1832 von LIEBIG entdeckt. Er übersah die geringe Menge Wasserstoff, die ersteres enthält; DUMAS ermittelte 1834 dessen wirkliche Zusammensetzung. BUCHHEIM entdeckte 1861 die schlaferregende Wirkung des Chlorals, welche LIEBREICH 1869 zu medicinischer Anwendung empfahl, indem er sich von der Vorstellung leiten liess, dass dieselbe auf Chloroform beruhe, welches bei der Auflösung des Chlorals in dem alkalisch reagirenden Blute auftrete. Diese Erklärung hat sich jedoch als unzutreffend erwiesen.

BROMALHYDRAT.

Das Bromal C^2OHBr^3 und *Bromalhydrat* $C^2OHBr^3 + OH^2$ zeigen sich vollkommen dem Chloral und Chloralhydrat entsprechend. Bromal entsteht leicht durch directe Einwirkung von Brom auf Aldehyd und geht zwischen 160 und 180° über. Durch Aetzlauge wird es in Formiat und Bromoform zersetzt.

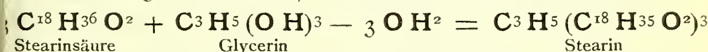
Das Bromalhydrat schmilzt bei $53{,}5$, ist weniger löslich in Schwefelkohlenstoff als das Chloralhydrat und schmeckt nicht minder scharf als dieses.

Jodal ist nicht bekannt.

§ 40. GLYCERIN.

Bildung. Die Fette, Ester des dreiwerthigen Alcohols, ilycerin $C^3H^5(OH)^3$ oder $CH^2OH . CHOH . CH^2OH$, ind die einzigen in der Natur vorkommenden Glycerinverbin-ungen und zwar stellen sie immer nur neutrale Ester dar. Vie andere Ester zersetzen sich die Fette beim Kochen mit lkalien in Alkalisalze, welche man *Seifen* nennt, und den Al-ohol, das Glycerin. Die Säuren lassen sich aus den Seifen urch Mineralsäuren abscheiden; es sind stets einbasische Säu-en, die *Fettsäuren* im weitern Sinne.

Jedes Fett liefert bei der *Verseifung*, wie jene Zerlegung ermittelst der Alkalien heisst, mehrere Fettsäuren, welche edoch nicht etwa einem und demselben Ester entstammen, son-lern die Fette sind Gemenge der Ester verschiedener Säuren. Dieselben können auch gedacht werden als entstanden aus der Verbindung von 3 Mol. Säure mit 1 Mol. des Glycerins unter Austritt von 3 At. Wasser, das Stearin z. B. ist demnach



$$3\,\underset{\text{Stearinsäure}}{C^{18}H^{36}O^2} + \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} - 3\,OH^2 = \underset{\text{Stearin}}{C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)^3}$$

Oder in 3 Mol. Stearinsäure werden 3 H ersetzt durch die Gruppe C^3H^5: $(C^{18}H^{35}O^2)^3C^3H^5$; diese Gruppe ist gleich zu-sammengesetzt wie die Gruppe Allyl.

Die letztere vertritt nur 1 Atom H, während die im Gly-cerin anzunehmende Gruppe C^3H^5 für 3 H einzutreten vermag, daher sie als *Glyceryl* oder Propenyl $C^3\overset{|||}{H}{}^5$ vom Allyl $C^3\overset{|}{H}{}^5$ unterschieden wird. Die Verbindungen dieser beiden Alkyle jedoch lassen sich in einander überführen.

Glycerin entsteht auch in noch nicht aufgeklärter Weise bei der Gärung des Zuckers und findet sich daher zu ungefähr 1/2 bis 1 pC in den Weinen.

Darstellung. Die Zerlegung der Fette zum Zwecke der Gewinnung des Glycerins wird in grossem Masstabe vermittelst überhitzten Wasserdampfes von 288° bis 315° ausgeführt. Das Destillat ist rohes wasserhaltiges Glycerin mit aufschwimmenden Fettsäuren. Die untere Schicht wird bei möglichst niedriger Temperatur auf das sp. G. 1,15 eingedampft und dann während einiger Stunden vermittelst eines durchgehenden Dampfstromes auf 110° erhitzt. Wenn derselbe nicht mehr saure Reaction zeigt, wird das Glycerin auf 180° gebracht, wobei es mit über-zugehen beginnt. Die Dämpfe werden einer systematischen Abkühlung unterworfen, so dass sich in einem nächsten Kühl-raume nahezu wasserfreies Glycerin verdichtet, in einem folgen-den Wasser mit wenig Glycerin und schliesslich beinahe reines

Wasser. Oft ist aber auch das erstere noch nicht rein genug und muss einer Rectification in gleicher Weise unterworfen werden, wobei beträchtlicher Verlust durch Bildung dunkelfarbiger condensirter Glycerine (Polyglycerine) unvermeidlich ist.

Man kann auch die Fette mittelst Kalk zersetzen, aus der Auflösung des Glycerins durch Schwefelsäure den Kalk fällen, die freie Säure mit kohlensaurem Kalk beseitigen, das Filtrat mit Thierkohle behandeln und in Vacuumpfannen concentriren.

Der Talg der Kerne der Ölpalme Westafricas, *Elaeis guineensis* Jacq. liefert gegenwärtig wohl das meiste Glycerin.

Zusammensetzung.

	3 C	36	39,1
	8 H	8	8,7
CH^2OH	3 O	48	52,2
$CH\ OH$ oder $C^3H^5(OH)^3$		92	100,0
CH^2OH			

Eigenschaften. Das Glycerin ist von mildem, süssem Geschmacke, farblos, geruchlos und dickflüssig. Specifisches Gewicht 1,264 bei 15°. Vollkommen entwässert setzt es bei 0° unter nicht immer beliebig hervorzurufenden Umständen harte Krystalle ab, welche, in grössere Massen desselben Glycerins geworfen, bald den grössten Theil desselben zur Krystallisation zu bringen vermögen. Die Krystalle zeigen ein specifisches Gewicht von 1,262, gehören dem rhombischen System an und ziehen sehr begierig Wasser an, in welchem Falle sie sich dann schon bei 10° wieder verflüssigen. Der Schmelzpunkt völlig wasserfreier Krystalle scheint über 23° zu liegen.

In ganz dünner Schicht verdampft das Glycerin leicht bei 100°; in volles Sieden gelangt es bei 290°, indem es sich z. B. aus offener Schale in dichten Nebeln erhebt, welche sich durch eine Flamme entzünden lassen und nur wenig leuchtend fortbrennen. Man kann daher das Glycerin auch an einem Dochte brennen lassen. Es mischt sich mit Wasser und Alcohol, jedoch weder mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, noch mit fetten und ätherischen Oelen oder Kohlenwasserstoffen. Es besitzt im allgemeinen ein dem des Wassers ähnliches Lösungsvermögen, nimmt jedoch einzelne Körper in grösserer Menge auf. So erfordert Alaun bei 15° nahezu 9 Th., Borax 14 Th. Wasser zur Lösung, während für den ersteren 2,5 Th. Glycerin und für Borax 1,7 Th. genügen. Brucin, welches etwa 800 Th. kaltes Wasser beansprucht, löst sich in 40 Th. Glycerin auf, scheidet sich aber freilich nach einiger Zeit grossentheils wieder aus. Arsenigsäure-Anhydrid, Salicylsäure, neutrales Chininsulfat sind ebenfalls in Glycerin sehr viel reichlicher löslich als in Wasser.

Wismutverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden, bleiben klar, wenn man sie vorher mit Glycerin mischt; auch das Verhalten der Antimonlösungen, Kupferlösungen, Eisenlösungen u. s. w. zu Reagentien wird durch die Gegenwart von Glycerin abgeändert, z. B. aus den letztern durch Alkalien kein Hydroxyd gefällt.

Das Lösungsvermögen wenigstens des entwässerten Glycerins äussert sich immer nur sehr langsam, so das es nicht leicht ist, gesättigte Glycerinlösungen herzustellen.

Die meisten in Glycerin löslichen Substanzen werden von demselben in der Kälte fast gar nicht aufgenommen, sondern erst bei längerem Erwärmen. Die obigen Zahlenangaben beziehen sich auf Glycerinlösungen, welche in der Wärme hergestellt, aber erst nach langer Ruhe in der Kälte geprüft werden.

Das Glycerin vermag auch viele Gase und Dämpfe in weit grösserer Menge zurückzuhalten als das Wasser.

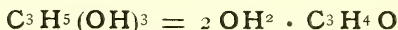
Leicht oxydirbare oder sonst veränderliche Körper werden durch das Glycerin in bemerkenswerther Weise geschützt; so zeigen sich Glycerinauflösungen von Eisenvitriol, von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure auffallend haltbar. Viele chemische Processe, die in Flüssigkeiten vor sich gehen, werden durch Glycerin sehr verzögert.

Seitdem das Glycerin als natürlicher Bestandtheil der Weine erkannt worden ist, hilft man bisweilen geringeren Sorten derselben durch Zusatz von Glycerin nach, so dass eine vergleichende Bestimmung des letztern mitunter nöthig wird. Man dampft den Wein mit Bimsteinpulver zur Trockne ein und entzieht dem Rückstande durch warmen officinellen Aetherweingeist Bernsteinsäure, Zucker und Glycerin. Das Filtrat mit Kalkmilch eben gesättigt und der Destillation unterworfen, hinterlässt eine trockne Masse, aus welcher durch siedenden Weingeist (0,83 spec. Gew.) hauptsächlich Glycerin weggeführt wird. Nach dem Verjagen des Alcohols bleibt es zurück, wird gewogen und kann namentlich auch durch Ueberführung in Nitroglycerin bestimmter nachgewiesen werden.

Zersetzungen und Verbindungen. Glycerin in 20 Th. Wasser erleidet bei 40° durch Bacillus-Pilze (Familie der Schizomyceten), nicht durch die Alcohol-Gärungspilze, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk und Ammoniaksalzen lebhafte, wochenlang dauernde Gärung, wobei Wasserstoff, Kohlensäure, Normalbutylalcohol, Normalbuttersäure, Capronsäure neben geringen Mengen anderer Alcohole und Säuren derselben Reihe, auch eine nichtflüchtige Säure (Milchsäure?), auftreten. Die Dauersporen jener Bacillen verschafft man sich durch Schütteln

von Heu mit Wasser; 10 000 Th. der colirten Flüssigkeit mischt man bei: 500 Theile Glycerin, 2 Magnesiumsulfat, 5 Kaliumphosphat, 20 Ammoniumsulfat, 100 Kaliumcarbonat.

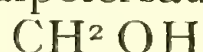
Durch wasserentziehende Mittel wird das Glycerin in *Allylaldehyd* $CH^2 \cdot CH \cdot CHO$ *(Acroleïn)* übergeführt, z. B. durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat $KSHO^4$ oder Phosphorsäureanhydrid:



$$C^3H^5(OH)^3 = 2\,OH^2 \cdot C^3H^4O$$

Acroleïn ist eine mit Wasser nicht mischbare, bei 52° siedende Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruche und scharfer Wirkung auf die Schleimhäute; bei der Aufbewahrung geht sie in festes *Disacryl* über.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure liefert das Glycerin die syrupartige Glycerinsäure

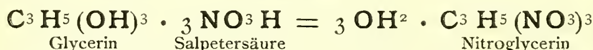


$$\begin{array}{l} CH^2\,OH \\ CH\ \ OH \\ CO\ \ OH \end{array}$$

, deren Bleisalz gut krystallisirt.

Durch Glycerin wird Kaliumpermanganatlösung ruhig entfärbt; tropft man aber fast oder völlig entwässertes warmes Glycerin auf gepulvertes Permanganat, so entzündet sich ersteres.

Mit anorganischen Sauerstoffsäuren liefert das Glycerin unter Wasseraustritt Ester. So mit Salpetersäure z. B. den neutralen Salpetersäureglycerylester, das sogenannte *Nitroglycerin:*



$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} \cdot \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,NO^3H} = 3\,OH^2 \cdot \underset{\text{Nitroglycerin}}{C^3H^5(NO^3)^3}$$

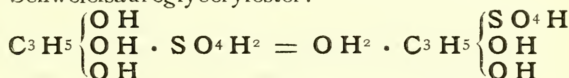
Die Bildung dieses Esters geht sehr leicht vor sich; man löst 20 Th. Natriumnitrat in 40 Th. concentrirter Schwefelsäure und rührt nach guter Abkühlung nach und nach unter Vermeidung der Erhitzung 7 Th. fast oder ganz entwässertes Glycerin ein. Nach einiger Zeit sammelt sich das Nitroglycerin an der Oberfläche, wird abgezogen und mit Wasser gewaschen, welchem zuletzt eine geringe Menge Natronlauge zugesetzt wird, bis das Nitroglycerin nicht mehr sauer reagirt.

Von dem Wasser, das es noch enthält, wird es durch Schütteln mit 5 bis 10 pC Glycerin befreit; das Nitroglycerin sinkt vermöge seines hohen specifischen Gewichtes ($1{,}_{60}$) bald entwässert zu Boden. Es erstarrt bei — 20°, ist löslich in Aether und Weingeist, nicht in absolutem Alcohol und nicht in Wasser, schmeckt gewürzhaft süss und wirkt sehr giftig. Durch rasche Erhitzung, auch durch den Schlag des Hammers explodirt schon ein einziger Tropfen mit starkem Knall, auch unterliegt es bei der Aufbewahrung mitunter ohne äussern Anstoss

der Zersetzung. Die Gefahren des Nitroglycerins bei seiner Anwendung zum Sprengen werden grösstentheils dadurch vermieden, dass man 73 Theile desselben mit 27 Th. Kieselguhr zu sogenanntem *Dynamit* mischt. Die Kieselerde wird mit Wasser angerührt und in Patronenformen gepresst, scharf getrocknet und nimmt dann leicht das Nitroglycerin auf. Dieses Präparat explodirt bei der Entzündung, aber nicht mehr durch den Schlag.

Dass das Nitroglycerin ein Ester und kein Nitrokörper ist, geht daraus hervor, dass es durch Alkalien in Glycerin und Säure zerlegt wird.

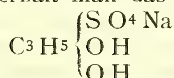
Wie § 30 hervorgehoben, bilden mehrbasische Säuren vorzugsweise saure Ester. Wenn gleichviel concentrirte Schwefelsäure und Glycerin allmählich gemischt werden, so entsteht saurer Schwefelsäureglycerylester:



$$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \cdot SO^4H^2 = OH^2 \cdot C^3H^5\begin{cases}SO^4H\\OH\\OH\end{cases}$$

Schwefelsäureglycerylester

Derselbe enthält an Stelle eines der in der Schwefelsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome das Alkyl Glyceryl $\overset{III}{C^3H^5}$, aber ausserdem noch zwei Hydroxylgruppen des dreiwerthigen Alcohols. Das zweite Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes ist immer noch vertretbar durch Metalle, daher dieser saure Schwefelsäureglycerylester als Glycerylmonosulfat, Glycerinschwefelsäure, dem Monäthylsulfat § 29 vergleichbar ist. Wenn das Gemisch von Schwefelsäure und Glycerin mit Soda gesättigt wird, so erhält man das neutrale Natriumsalz:



$$C^3H^5\begin{cases}SO^4Na\\OH\\OH\end{cases}$$

Auch die Haloidverbindungen des Glyceryls sind darstellbar.

Bei der Destillation des Glycerins mit Chlorcalcium entsteht $(C^3H^5)^2O^3$ *Glycerinäther* von $1{,}_{16}$ sp. G. bei 16°, bei 172° siedend, mit Aether, Alcohol und Wasser mischbar.

Dieser Aether entsteht aus 2 Mol. Glycerin	$= C^6H^{16}O^6$
unter Austritt von Wasser	$H^6\ O^3$
Glycerinäther	$C^6H^{10}O^3$

Die Reaction geht aber weiter und unter Abspaltung von $2\,OH^2$ von dem Glycerinäther tritt auch C^6H^6O, *Phenol*, auf.

Prüfung. Nach der Pharmacopoea Germanica soll das specifische Gewicht des Glycerins $1{,}_{23}$ bis $1{,}_{25}$ betragen, welche Concentration für die Praxis zweckmässiger ist, als das wasser-

freie allzu zähflüssige Präparat, welches doch rasch Wasser anzieht. Das sp. G. des wasserfreien Glycerins bei 15° ist 1,264

bei 5	Procent	Wasser	beträgt	es	1,250
10	„	„	„	„	1,237
15	„	„	„	„	1,224
20	„	„	„	„	1,211

Das Glycerin darf Lakmuspapier nicht verändern, durch Vermischen mit Bleiessig und durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden. Ammoniumoxalat würde darin eine Trübung erzeugen, wenn das Glycerin kalkhaltig wäre. Mit einem Gemenge von 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist mischt sich das Glycerin klar. Auf Zucker wird es durch Eindampfen mit gleichviel verdünnter Schwefelsäure geprüft. Wenn letztere Wasser verliert, so entsteht ohne äussere Veränderung Glycerylsulfat, aber bei Gegenwart von Zucker tritt Färbung ein. Wird die braun gewordene Mischung neutralisirt und mit alkalischem Kupfertartrat (§ 79) versetzt, so lässt sie rothes Kupferoxydul fallen, sofern Zucker zugegen war. Noch einfacher gibt sich Zucker zu erkennen, wenn Glycerin in einer Platinschale zum Sieden erhitzt und dann angezündet wird, wobei es ohne Rückstand verbrennt, wenn es rein ist; Zucker würde viel Kohle hinterlassen.

Buttersäure $C^4 H^8 O^2$ verräth sich durch saure Reaction, könnte abdestillirt werden, da sie bei 163° siedet oder liesse sich dem Glycerin vermittelst Aether entziehen. Die Pharmacopöe schreibt vor, die Anwesenheit der Buttersäure in Glycerin dadurch nachzuweisen, dass man es mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure mische.

Dabei würde der angenehm obstartig riechende Buttersäureäthylester entstehen. Diesem Versuche würde zweckmässiger Weise die Darstellung der Buttersäure vermittelst Ausziehen mit Aether und Destillation vorausgehen. Die Pharmacopöe verlangt endlich, dass ammoniakalisches Silbernitrat durch Glycerin nicht reducirt werde, aber es scheint, dass Silbersalze selbst durch reinstes Glycerin reducirt werden, jedenfalls schon bei gelindester Erwärmung.

Geschichte. SCHEELE (1783) beobachtete zuerst, dass sich bei der Bereitung von Pflaster aus Olivenöl ein süsser Körper bilde und fand auch, dass andere Öle, Schweinefett und Butter dieses *Ölsüss* ebenfalls liefern. Vom Zucker unterschied SCHEELE das Glycerin, weil er dasselbe nicht in Gärung versetzen konnte und auch wegen seiner Unempfindlichkeit gegen Aetzkali. SCHEELE erkannte schon, dass der aus dem Pflaster vermittelst Schwefelsäure wieder abzuscheidende Antheil des Fettes sich

dann rascher mit Bleioxyd verbinde als das Fett. Der Name *Glycerin* wurde von CHEVREUL dem Ölsüss beigelegt und die Zusammensetzung der Fette 1811 bis 1823 durch denselben aufgeklärt. Die von ihm und GAY-LUSSAC 1825 wahrgenommene Zersetzung der Fette durch Wasserdampf wurde 1854 von WILSON und PAYNE zur fabrikmässigen Gewinnung des Glycerins verwerthet. PASTEUR entdeckte 1858 das Glycerin im Weine.

Das Nitroglycerin ist 1847, im Anschlusse an die damals so ungeheures Aufsehen erregenden Verhandlungen über die Schiessbaumwolle (§ 89), zuerst von SOBRERO in Turin dargestellt worden.

GLYCERINSALBE.

2 Th. Weizenstärke werden mit 1 Th. Wasser angerieben, 10 Th. Glycerin zugesetzt und das Gemenge im Wasserbade erwärmt, bis es in eine gleichmässig durchscheinende Masse verwandelt ist, welche 1860 von Apotheker SIMON in Berlin als *Unguentum Glycerini* eingeführt, jetzt eine Stelle in der Praxis erhalten hat.

Bei der obigen Behandlung quillt das Amylum gewaltig auf, indem es das ihm gebotene Wasser und Glycerin zwischen seine kleinsten Theilchen einlagert. Die Aufquellung ist vom Glycerin vollkommen unabhängig und nur bedingt durch das Wasser, welches die Stärke (§ 85) schon enthält, dasjenige, welches zugesetzt wird und endlich durch den Wassergehalt des Glycerins.

Wasserfreies Glycerin wirkt auf getrocknete Stärke bei 100° selbst nach längerer Zeit gar nicht ein. Wasser allein gibt aber mit Stärke jene ungleichmässige rasch saure Reaction annehmende Masse, welche man Kleister nennt. Durch Glycerinzusatz erhält das Präparat eine ganz andere Consistenz, wodurch es zur „Salbe“ brauchbar wird, ein gefälliges Aussehen und endlich weit grössere Haltbarkeit. Nur zieht das Glycerin Wasser an. 2 Th. Stärkemehl vermögen übrigens weit mehr als 10 Th. Glycerin zu binden; verschiedene Stärkemehlsorten verhalten sich jedoch in Betreff der Quellbarkeit etwas verschieden.

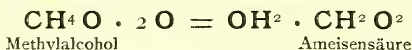
Bei 160° bis 170° wird die Stärke bei Abwesenheit von Wasser durch Glycerin in eine nachher in Wasser völlig lösliche Form übergeführt.

VII. NICHTAROMATISCHE ORGANISCHE SÄUREN.

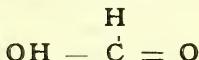
§ 41. AMEISENSÄURE.

Durch Oxydation der Alcohole $C^n H^{2n+2} O$ entstehen die Ald hyde $C^n H^{2n} O$ und aus diesen durch weitere Oxydation die Säur $C^n H^{2n} O^2$. Jedem der § 26 angedeuteten Ethane entspricht ei Säure, dem Butan zwei, jedem höhern Ethan mehr als zwei isome Säuren. Die Säuren von der erwähnten Formel bilden wie die Etha Alkyle, Alcohole unter sich eine homologe Reihe; mit Ausnah der Ameisensäure (Essigsäure und Propionsäure?) kommen als Glycerylester in der Natur vor, nämlich (§ 56) in den Fett der Pflanzen und Thiere. Die Reihe der homologen Säur von der Formel $C^n H^{2n} O^2$ heisst daher die Reihe der *Fe säuren.* Propionsäure und Essigsäure stimmen in ihrem ganz Wesen überein mit der höhern Gliederreihe, den eigentlich Fettsäuren; nur die Ameisensäure zeigt auffallende Besond heiten, für welche Grund genug in ihrem Bau nachzuweisen i

Die Ameisensäure kann aus dem Methylalcohol durch Ox dation erhalten werden:



Die 4 Affinitäten des einzigen Kohlenstoffatomes sind dieser Säure in folgender Weise gesättigt:



nämlich durch H, durch die einwerthige Gruppe OH und dur den zweiwerthigen Sauerstoff. Mit dem Wasserstoffatom durch eine Affinität verbunden die Gruppe *Carboxyl* CO O welche demgemäss als einwerthig zu betrachten ist.

Wird ihr Wasserstoff durch Metalle ersetzt, so entsteh Ameisensäure-Salze, Formiate.

Denkt man sich das ausser der Carboxylgruppe vorhande Atom Wasserstoff durch ein Alkyl (§ 26) ersetzt, so bildet si eine Säure aus der homologen Reihe der Fettsäuren. In d Essigsäure z. B. lässt sich ein solcher Tausch von Meth gegen H annehmen: aus Ameisensäure H . C O O H wür CH^3 C O O H, Essigsäure. Das Alkyl $C^{17} H^{35}$ würde in äh licher Weise zu der Stearinsäure $C^{17} H^{35}$. C O O H führe

ianz allgemein enthalten organische Säuren (abgesehen von enjenigen, welche unorganische Säurereste einschliessen) die 'arboxylgruppe, deren Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist. ı einbasischen Säuren kommt eine Carboxylgruppe vor, in weibasischen zwei. Vom Benzolkern leitet sich z. B. die einasische Benzoësäure $C^6H^5 . COOH$ ab, während die Formel $^6H^4 (COOH)^2$ zweibasischen Säuren entspricht. Als einichste zweibasische Säure erscheint die Oxalsäure COOH . OOH. Die Ameisensäure weicht von den übrigen organichen Säuren dadurch ab, dass in ihr die Carboxylgruppe nicht iit einer kohlenstoffhaltigen Atomgruppe, sondern nur mit H erbunden ist.

Vorkommen der Ameisensäure. Sie findet sich in geringer lenge in einzelnen Mineralwassern, in Thieren, wie namentlich ı Ameisen und Raupen, ferner in manchen Pflanzen. Die rennhaare der Nesseln enthalten Ameisensäure; die Früchte on *Sapindus Saponaria* L, die Tamarinden, Fichtennadeln efern bei der Destillation mit Wasser Spuren von Ameisenäure. Im letztern Falle dürfte sie aus Terpenthinöl entanden sein.

Bildung. Bei der Oxydation der verschiedenartigsten orgaischen Körper wird Ameisensäure erhalten. Concentrirte warme alilauge nimmt langsam Kohlenoxydgas auf und bildet Formiat:



$$CO + KHO = CKHO^2$$

ohlenoxyd wird ebenso bei 200° bis 250° von Natronkalk ufgenommen.

Dünne Kaliumblätter verwandeln sich in einer Atmosphäre on feuchter Kohlensäure nach und nach in ein Gemenge von 'arbonat und Formiat:



$$3CO^2 \cdot OH^2 \cdot 4K = CO^3K^2 \cdot 2CHO^2K$$

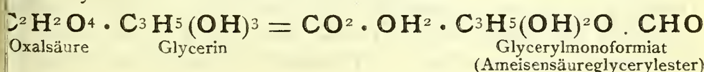
Nach § 36 entsteht Ameisensäure auch aus Chloroform und ach § 39 aus Chloral; bei der Gärung des Magnesiumacetates ritt sie ebenfalls auf.

Darstellung. Oxalsäure ist unter verschiedenen Umstänen geneigt, in Kohlensäure und Ameisensäure zu zerfallen:



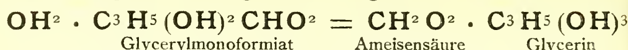
$$\underset{\text{Oxalsäure}}{COOH.COOH} = CO^2 \cdot CH^2O^2$$

Dieses findet statt, wenn man Oxalsäure in Glycerin einrägt, das auf 110° gehalten wird; die Ameisensäure tritt mit lem Glycerin zu einem Ester zusammen:



$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} \cdot \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} = CO^2 \cdot OH^2 \cdot \underset{\text{Glycerylmonoformiat (Ameisensäureglycerylester)}}{C^3H^5(OH)^2O . CHO}$$

Wird nun krystallisirte Oxalsäure eingetragen, so tritt ihres Wassergehaltes wegen die umgekehrte Reaction ein:



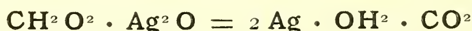
$$OH^2 \cdot C^3H^5(OH)^2CHO^2 = CH^2O^2 \cdot C^3H^5(OH)^3$$

Glycerylmonoformiat — Ameisensäure — Glycerin

Durch die Oxalsäure selbst wird letzteres wieder in Ester übergeführt, während Wasser und Ameisensäure abdestilliren. Man erhält so im günstigsten Falle eine Säure von ungefähr 60 bis 70 Procent. Aus dieser wird das gut krystallisirende Bleisalz dargestellt, getrocknet, bei 130° mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säure über etwas Bleiformiat rectificirt, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Zusammensetzung	C	12	26,1
	2 H	2	4,3
	2 O	32	69,6
H.COOH		46	100,0

Eigenschaften. Die Säure erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 8,6° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das specifische Gewicht der Säure 1,23; sie siedet bei 105°, ihre stechend sauren Dämpfe lassen sich entzünden. Die Ameisensäure bewirkt auf der Haut heftige Entzündung; sie ist eine sehr starke Säure und im Stande, die übrigen Fettsäuren zu verdrängen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie sogleich in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt; durch die Oxyde der edeln Metalle in Kohlensäure und Wasser unter Reduction der Metalle:



$$CH^2O^2 \cdot Ag^2O = 2\,Ag \cdot OH^2 \cdot CO^2$$

Mit Wasser ist die Ameisensäure mischbar; das Hydrat $CH^2O^2 + OH^2$ (Formyltrihydrat) $CH(OH)^3$ bleibt bei —15° noch flüssig und siedet bei 107°.

Die Ameisensäure wirkt in hohem Grade fäulnisswidrig, ist jedoch noch nicht zu practischer Verwendung in Aufnahme gekommen.

AMEISENGEIST.

Die Ameisensäure findet nur in Form einer sehr verdünnten alcoholischen Lösung pharmaceutische Anwendung. *Spiritus Formicarum* der Pharmacopöen wird erhalten, indem man 2 Th. frischer zerriebener Ameisen mit 3 Weingeist und 3 Wasser zusammenstellt und nach 2 Tagen 4 Th. abzieht. Das saure Destillat riecht und schmeckt nach der Säure; 20 Th. desselben geben in der Kälte mit 1 Theile Bleiessig Krystallnadeln von Bleiformiat, welches Salz in Weingeist unlöslich ist. Das Ge-

cht des Salzes beträgt etwa $1\frac{1}{3}$ pC des Ameisenspiritus. s Bleiformiat löst sich in 36 Wasser von mittlerer Tempe- ur.

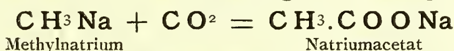
Der Geruch des Ameisenspiritus ist mitbedingt durch eine ur ätherischen Oeles, dessen Tröpfchen sich bisweilen in der lte ausscheiden, wenn das Präparat mit Wasser verdünnt d. Auch geringe Mengen von Ameisensäureester mögen bei r Darstellung des Destillates entstehen.

Geschichte. OTTO BRUNFELS um 1530—1534 machte ıon auf die sauren Dünste der Ameisenhaufen aufmerksam d WRAY stellte 1670 daraus durch Destillation die Säure . Spiritus Formicarum findet sich in der Mitte des XVII. Jahr- nderts in deutschen Arzneitaxen. MARGGRAF bewies 1749 die genthümlichkeit der Säure.

§ 42. ESSIGSÄURE. — ACIDUM ACETICUM.

Vorkommen. Freie Essigsäure kommt in der Natur nicht r, wohl aber Salze und Ester derselben im Pflanzenreiche.

Bildung. Essigsäure entsteht bei der Oxydation vieler ganischer Körper auf nassem Wege, so wie auch wenn die- ben der trockenen Destillation unterworfen oder mit Natron- er Kalihydrat geschmolzen werden. — Nach § 41 ist die sigsäure als CH^3COOH zu betrachten und eine andere sammenfügung ihrer Elemente nicht denkbar; es gibt dem- ch nur eine einzige Säure von der Zusammensetzung $C^2H^4O^2$. Wird Natrium in eine ätherische Lösung von Zinkmethyl getragen, so entsteht Methylnatrium, welches Kohlensäure zunehmen und in Acetat überzugehen vermag:

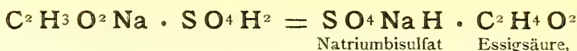


$$CH^3Na + CO^2 = CH^3.COONa$$

Methylnatrium — Natriumacetat

Darstellung der reinen Essigsäure. Das krystallisirte triumacetat $C^2H^3O^2Na + 3OH^2 = 136$ wird entwässert, em man es anfangs in gelinder Wärme verwittern lässt, ın bei etwas höherer Temperatur trocknet und schliesslich ımilzt. Bei grössern Mengen ist dieses nicht so leicht be- digend zu erreichen; ohne völlige Schmelzung bleibt leicht as Wasser zurück und bei zu weit getriebener Erhitzung stehen verlustbringende Nebenproducte durch Zersetzung des etates. Das entwässerte und gepulverte Salz wird in einer torte durch arsenfreie, möglichst concentrirte Schwefelsäure legt.

1 Mol. wasserfreien Acetates $C^2H^3NaO^2 = 82$ verlangt Zersetzung $SO^4H^2 = 98$:



$$C^2H^3O^2Na \cdot SO^4H^2 = SO^4NaH \cdot C^2H^4O^2$$
Natriumbisulfat Essigsäure,

Statt 98 Schwefelsäure werden in Wirklichkeit nahezu 107 erforderlich sein, da die gewöhnliche Schwefelsäure auf 2 SO^4H^2 ungefähr 1 Mol. Wasser zu enthalten pflegt; ist der Wassergehalt der Schwefelsäure grösser, so erhält man nichtkrystallisirbare Essigsäure. Es ist daher die gewöhnliche Säure durch Einkochen zu concentriren oder durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure auf das specifische Gewicht von etwa $1{,}_{842}$ bei 12° zu bringen. Beim Uebergiessen des Natriumacetates mit Schwefelsäure, welches nur allmählich vorgenommen wird, tritt schon eine zur Einleitung der Destillation erforderliche Temperaturerhöhung ein, welche später durch mässige Feuerung geregelt wird, bis das Product sich der zu erwartenden Menge Säure nähert. 136 krystallisirten Natriumacetates liefern bei gehöriger Abkühlung 60 Säure.

Wenn nicht reines Acetat verwendet wurde, so kann das Destillat Chlorwasserstoff und schwefelige Säure enthalten. Man beseitigt ersteren durch Schütteln mit etwas gepulvertem, entwässertem Natriumacetat, die schwefelige Säure vermittelst Braunstein und rectificirt die Essigsäure, indem man die ersten möglicherweise etwas wasserhaltigen Antheile beseitigt.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Eisessigs geht man auch wohl von dem zweifach essigsauren Kalium $C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2$ aus. Man stellt durch Destillation von krystallisirtem Natriumacetat mit Schwefelsäure von $1{,}_{843}$ bis $1{,}_{711}$ spec. Gew. eine Essigsäure dar, welche 65 pC oder mehr $C^2H^4O^2$ enthält. Wird dieselbe unter Umrühren zu entwässertem, geschmolzenem und nach dem Erkalten gehörig zerkleinertem Kaliumacetat gegeben, so bildet sich jenes Diacetat. Die Mischung geschieht in einem eisernen oder kupfernen Destillirkessel, worauf ein silberner Helm aufgesetzt und mit einer silbernen Kühlschlange verbunden wird. Das in wasserfreiem Zustande schon bei 148° schmelzende Salz verflüssigt sich bei der Erwärmung sehr bald, gibt dann Wasser und wasserhaltige Essigsäure aus und nach einiger Zeit geht krystallisirbare Essigsäure über. Sofern die Temperatur nicht 300° übersteigt, bleibt Kaliumacetat $C^2H^3KO^2$ zurück, welches immer wieder zu demselben Zwecke dienen kann.

Bei der Ausführung im grossen Masstabe bietet die Einhaltung der richtigen Temperatur bei dieser Arbeit grosse, noch nicht befriedigend überwundene Schwierigkeiten dar.

Zusammensetzung.	2 C	24	40,0
	4 H	4	6,7
	2 O	32	53,3
$CH^3.COOH$		60	100,0

Eigenschaften. Die Essigsäure erstarrt etwas unterhalb ° zu Krystalltafeln (daher die Bezeichnung *Eisessig*) des ›mbischen Systems, welche bei $16{,}_7$° schmelzen und oft selbst er 0° erst nach einiger Zeit wieder krystallisiren. Das ecifische Gewicht der flüssigen Säure beträgt $1{,}_{055}$ bei 17°; siedet bei 118° und gibt Dämpfe aus, welche sich leicht zünden und mit matter blauer Flamme kurze Zeit fortbrennen. : Säure ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, ther, flüssigen Alcoholen, löst besonders in der Wärme in chlicher Menge viele ätherische Oele, Copaivabalsam, die ten Fettsäuren, die Campherarten und viele Harze, weit spärıer aber, mit Ausnahme des Ricinusöles, die Fette. Die sigsäure mischt sich mit ihrem gleichen Volum concentrirter hwefelsäure ohne Färbung, wenn Erhitzung vermieden wird; schmeckt und riecht durchdringend sauer. Ein über der ımme getrockneter Streifen Lakmuspapier wird von derure nicht geröthet, wohl aber sowie man darauf haucht. ockenes Calciumcarbonat wird erst bei Zusatz von Wasser rch Eisessig zersetzt. Auf der Haut wirkt derselbe blasenhend, innerlich sehr giftig.

Aus der Atmosphäre zieht die Essigsäure Wasser an; sie scht sich mit Wasser unter Zusammenziehung, welche am beutendsten ist, wenn $77{,}_{12}$ Säure und $22{,}_8$ Wasser zusammenbracht werden. Diese verdünnte Säure besitzt bei 15° ein ec. Gew. von $1{,}_{0748}$, welches bei weiterem Zusatz von Wasser nimmt, so dass einer wässerigen Säure von 43 pC Säurehalt dasselbe specifische Gewicht zukommt, wie der wasserien Säure bei 15°, nämlich $1{,}_{055}$. Die Säure von der grössten chtigkeit entspricht nahezu der Formel $C^2H^4O^2, OH^2$, aber der dieses noch ein anderes Hydrat der Essigsäure lässt sich liren; mischt man nach den Gewichtsverhältnissen jener Formel sigsäure und Wasser, so tritt eine geringe Temperaturerdrigung ein.

Prüfung. 10 Th. der Säure sollen nach Pharmacopoea ermanica 1 Th. Citronöl klar aufzunehmen vermögen und aliumpermanganatlösung darf durch die Essigsäure nicht entrbt werden. Altes Citronöl, besonders solches, das der Luft nge ausgesetzt war, wird von Eisessig so gut wie gar nicht aufenommen, so dass die Probe von der Beschaffenheit des Öles, cht nur von dem etwaigen Wassergehalte der Säure abhän-

gig ist. Mit Sicherheit kann Schwefelkohlenstoff zur Nachweisung geringster Mengen Wasser in krystallisirbarer Essigsäure benutzt werden. Bei 0° bleiben 3 Theile Schwefelkohlenstoff in 7 Theile Essigsäure gelöst und bei 45° mischt sich 1 Theil krystallisirbarer Säure mit 5 Theilen Schwefelkohlenstoff klar. Bei 20° bilden gleiche Theile der beiden Flüssigkeiten eine klare Mischung, aber bei geringer Temperaturerniedrigung nimmt sie eine bläuliche Opalescenz an und trübt sich bald milchig.

Aus diesem Verhalten der krystallisirten Essigsäure zu Schwefelkohlenstoff ergibt sich die einfachste Prüfung derselben auf Wasser. In einem durch die geschlossene Hand erwärmten Röhrchen müssen sich gleiche Theile Schwefelkohlenstoff und Säure klar vereinigen; die geringste Menge Wasser verursacht Trübung.

Wenn Kaliumpermanganatlösung von Essigsäure entfärbt wird, so kann daraus wohl auf schwefelige Säure und empyreumatische Stoffe geschlossen werden, aber die nicht verdünnte reine Essigsäure selbst wirkt auch entfärbend. Schwefelige Säure wird sicherer gefunden, wenn man die Essigsäure mit etwas Salpetersäure erwärmt und nachher auf Schwefelsäure prüft. Bei der Untersuchung der Essigsäure auf Chlorwasserstoffsäure ist zu beachten, dass auf Zusatz concentrirter Silberlösug zu Essigsäure krystallinisches Silbernitrat niederfällt. Die Essigsäure muss daher vor dem Zusatze der Silberlösung stark verdünnt werden; es darf auch keine Reduction der letztern eintreten. Aus einem Glasschälchen verdampft die Essigsäure bei der Temperatur des Wasserbades rasch.

§ 43. VERDÜNNTE ESSIGSÄURE.

Durch Verdünnung stärkerer Essigsäure (siehe unten) wird die officinelle Säure von $1{,}_{040}$ specifischen Gewicht und 30 pC Säuregehalt dargestellt. Genauer entspricht bei 15° jenem specifischen Gewicht ein Gehalt von 29 pC Säure. Wenn die Säure rein ist, so gibt das specifische Gewicht genügenden Aufschluss über die Concentration. Aus § 42 ist ersichtlich, dass eine Essigsäure von 78 bis 80 pC ein specifisches Gewicht von $1{,}_{0748}$ bei 15° besitzt, welches sowohl bei Verdünnung als bei höherer Concentration stetig abnimmt.

In letzterer Richtung geht die Abnahme nicht weiter als bis $1{,}_{0553}$, welches das specifische Gewicht der entwässerten Säure $C^2H^4O^2$ ist, zugleich aber auch einer Säure von 43 pC

ıkommt. Specifisches Gewicht unter $1{,}_{0553}$ kann daher nur :i Verdünnungsstufen mit Säuregehalt von weniger als 43 pC ›rkommen.

Durch Natriumcarbonat wird die Essigsäure neutralisirt:



$$C^2H^4O^2 \cdot CO^3Na^2 = CO^2 \cdot OH^2 \cdot 2\,C^2H^3O^2Na$$

$$2 \cdot 60 + 106 = 44 + 18 + 2 \cdot 82 = 226$$

Wenn 1000 Theile Essigsäure von obigem Gehalte durch ›5 Th. geglühten Natriumcarbonats neutralisirt werden, ent-ılt diese Säure 30 pC: $106 : 120 = 265 : x$

$$x = 300$$

Hiernach ist die Stärke dieser Säure festzustellen und ›ch nothwendiger ist diese Prüfungsmethode bei tie-rn Verdünnungsstufen, wie zum Beispiel bei *Acetum pu-ım.* Dieser sogenannte reine Essig wird erhalten durch ischung von 1 Th. der obigen Säure mit 4 Wasser, muss ıher 6 pC Säure enthalten und besitzt ein sp. G. von $1{,}_{0083}$, › dass ein noch geringerer Gehalt sich durch Verringerung :s specifischen Gewichts nur erst in der dritten oder vierten ecimale ausdrücken würde.

106 Natriumcarbonat sättigen $2 . 60 = 120$ Essigsäure,
1 „ sättigt also $1{,}_{132}$ Essigsäure.

Indem die Pharmacopöe vorschreibt, dass 20 Th. ihres cetum dilutum durch 1 Th. Natriumcarbonat gesättigt werden llen, verlangt sie einen Essig von $5 \times 1{,}_{132} = 5{,}66$ pC Säure ıd nicht von 6 pC, wie sie selbst anführt.

ESSIG. — ACETUM.

Essigsäure entsteht durch Oxydation des Weingeistes, :nn er in verdünntem Zustande bei Temperaturen zwischen und 36° bei Gegenwart organischer Substanzen der Luft sgesetzt wird oder wenn derselbe wasserfrei oder doch sehr ncentrirt mit fein zertheiltem Platin in Berührung kommt. In :oholhaltigen Flüssigkeiten, wie z. B. im Wein, wird die ıuerung durch einen Gärungspilz, Mycoderma aceti, einge-tet und befördert; reiner Weingeist geht nicht ohne wei-res in Essig über. Flüssigkeiten, welche nur so wenig ;sigsäure enthalten, dass sie genossen werden können, heissen ;sig.

Das Moleculargewicht des Alcohols C^2H^6O ist 46; er bedarf $2O = 32$, um zunächst in Aldehyd C^2H^4O, dann in Essigsäure $C^2H^4O^2$ überzugehen. Die Luft enthält 23 Gewichtsprocente Sauerstoff; ein Liter Luft wiegt $1{,}_{2932}$ g bei 0° und 760 mm Barometerstand. 32 kg Sauerstoff sind demnach enthalten in 107 586 Liter Luft. Diese Menge Luft muss also zur Wirkung kommen, wenn 46 kg Alcohol in Essigsäure umgewandelt werden sollen. Da die Einwirkung der Luft nicht energisch von Statten geht, so ist es nöthig, sie dadurch zu unterstützen, dass die möglichst innige Berührung der Luft mit dem Alcohol erreicht werde. Schon durch die Verdünnung des zur Essigsäurefabrication dienenden Weingeistes bis zu einem Gehalte von nicht über 8 Gewichtsprocenten an Alcohol wird dieser Bedingung entsprochen, mehr noch dadurch, dass man diesen verdünnten Weingeist oder Branntwein über Buchenholzspäne herunterrieseln und in entgegengesetzter Richtung einen Luftstrom aufsteigen lässt. Die Späne werden in eigene Gradirfässer oder Essigständer gebracht, darin zuerst mit erwärmtem stärkerem Essig durchtränkt und nach einiger Zeit das „Essiggut“, die zu säuernde weingeistige Flüssigkeit, auf einen fein durchlöcherten obern Siebboden gegeben, welcher sie in dünne Strahlen aufgelöst durchsickern lässt. Die in Folge der Sauerstoffaufnahme entwickelte Wärme, welche aber nicht zu hoch steigen darf, veranlasst ein angemessenes Aufsteigen der von unten her durch seitliche Oeffnungen eindringenden Luft. Der Essig sammelt sich unterhalb des untern Siebbodens, worauf die Spähne ruhen, und fliesst durch einen Heber ab, der so eingerichtet ist, dass zwar immer die tiefsten, säurereichsten Schichten zuerst abgezogen werden, aber dort immer eine dem Betriebe förderliche warme Essigschicht zurückbleibt.

Die vollständige Säuerung eines gegen 3 Gewichtsprocente Alcohol enthaltenden Essiggutes wird erst erreicht, wenn dasselbe ein zweites Gradirfass durchlaufen hat. Ein Essiggut mit nahezu 5 pC Alcohol, wie es zur Erzielung eines Essigs von 6 pC Säuregehalt erforderlich ist, verlangt einen noch längern Aufenthalt im Essigständer.

Die grosse Menge Luft, welche denselben durchströmen muss, veranlasst eine nicht unbeträchtliche Abdunstung von Alcohol, so dass man in manchen Fabriken die Luft in umgekehrter Richtung, von oben nach unten, durchtreibt, wodurch die Verdampfung des Alcohols sehr vermindert wird. Immerhin sind die besten Einrichtungen nicht im Stande, mehr als 80 bis 84 pC des verarbeiteten Alcohols in Form von Essigsäure zu liefern.

Eigenschaften. Wenn zur Essigbereitung reiner Wein-eist verwendet wird und die Essigständer rein gehalten sind, o entspricht das Product dem Acetum purum der Pharma-opöen, sofern es dessen Säuregehalt besitzt. Nimmt man aber ndere weingeisthaltige Flüssigkeiten, so werden die weitern ligenschaften des Essigs dadurch bedingt sein. Zum Speise-ebrauche dient nicht reiner Essig, sondern solcher, der sich lurch angenehmen Beigeschmack und Geruch, so wie auch vohl durch gelbliche oder röthliche Färbung empfiehlt. Auch ür manche pharmaceutische Zwecke ist ein solcher Essig zu-ässig. Jedenfalls muss er aber völlige Klarheit und den reinen Essiggeruch darbieten. Letzterer kann einigermassen durch Spuren von Estern beeinflusst sein, die sich in geringer Menge bei der Essigfabrication bilden mögen, so wie auch durch Aethylalcohol und andere Alcohole, welche in dem Essiggut vorhanden gewesen sein können. Eine geringe Menge Aethyl-lcohol entzieht sich der Säuerung und von den übrigen mög-icherweise vorhandenen Alcoholen wird bei der Essigfabrication kaum höchstens etwas Butylalcohol zu Buttersäure oxydirt wer-len, während der Amylalcohol nicht angegriffen wird.

Prüfung. Der Säuregehalt wird durch Titriren festgestellt. Die Sättigung ist jedoch nicht so leicht zu erkennen, weil die Röthung des Lakmusfarbstoffes schwächer ist, als bei Mineral-säuren. Der Uebergang der rothen Färbung in die blaue lässt ich bei Essig namentlich dann nicht scharf beobachten, wenn etzterer an sich schon gefärbt ist. Man erlangt genauere Re-ultate, wenn man den Essig mit einer gemessenen Menge Baryt-wasser übersättigt und durch Titriren des Überschusses das von der Essigsäure beanspruchte Barytwasser bestimmt. Das etztere reagirt z. B. auf Curcumapapier so scharf, dass diese Methode weniger im Zweifel lässt.

Bei der Übersättigung des Essigs mit Kalkwasser oder Bleizucker darf kein Niederschlag entstehen oder höchstens eine Trübung, welche bei Weinessig hauptsächlich durch Weinsäure bedingt ist.

Ein reichlicherer Niederschlag würde ausser Weinsäure besonders Oxalsäure andeuten; letztere müsste eine Trübung n Gypslösung hervorrufen.

Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, welche im Essig enthalten wären, sind in folgender Weise zu erkennen. Man verdünnt etwas Eisenacetatauflösung (§ 307) so weit, dass sie nur noch gelblich erscheint und löst darin ein wenig Ammonium-

sulfocyanat (Rhodanammonium) oder Rhodankalium auf, wodurch keine Röthung entsteht. Setzt man diese Mischung reinem Essig zu, so tritt keine Veränderung ein. Die geringsten Mengen der genannten freien Säuren, z. B. $0,_5$ pC. Schwefelsäure SO^4H^2, rufen aber die tiefste Röthung hervor. Man schüttelt die Flüssigkeit mit ein wenig Aether durch, um das Rhodaneisen als aufschwimmende rothe Schicht noch anschaulicher zu machen.

Die Gegenwart freier Mineralsäure im Essig ist durch folgenden Versuch in entgegengesetzter Richtung zu bestätigen. Giesst man ganz frisch bereitete Lösungen von oxydfreiem Eisenvitriol und Gallussäure in ausgekochtem erkaltetem Wasser zusammen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche durch die geringste Menge Natriumacetat violett gefärbt wird. Eine Spur freier Mineralsäure genügt, um die Flüssigkeit sofort wieder zu entfärben; aber Essigsäure zerstört die Färbung nicht. Man darf hierbei nicht ausser Acht lassen, dass die farblose Mischung von Gallussäure und Eisenvitriol allein sich beim Stehen an der Luft auch bald färbt. Dieses letztere Reagens vermag in angedeuteter Weise auch Phosphorsäure anzuzeigen, welche durch die Rhodaneisenreaction nicht gefunden werden kann. $^1/_2$ pC und noch weniger freie Schwefelsäure lässt sich auch erkennen, indem man ein Stück Filtrirpapier in ein Schälchen bringt, worin man im Wasserbade einige Cubikcentimeter Essig verdampft. Die Schwefelsäure bleibt zurück und verkohlt das Papier; hatte man dasselbe mit einigen Tropfen Zuckersyrup befeuchtet, so wird auch der Zucker geschwärzt; Sulfate bewirken diese Schwärzung nicht, mit Ausnahme des Alauns, welchem dieses Vermögen einigermassen zukommt. Bei der Prüfung auf Schwefelsäure und Salzsäure vermittelst Chlorbaryum und Silbernitrat ist zu beachten, dass der Essig, wie sich von selbst versteht, geringe Mengen von Sulfaten und Chlorüren zu enthalten pflegt, welche aus dem Wasser stammen, das zur Essigbereitung gedient hatte.

Der Rückstand, welchen der nicht aus reinem Weingeist bereitete Essig beim Abdampfen im Wasserbade hinterlässt, muss bei vergleichenden Versuchen genauer geprüft werden; nicht flüchtige scharfe Stoffe verrathen sich darin leicht. Freie Schwefelsäure würde ohne weiteres die Schwärzung des Abdampfungsrückstandes herbeiführen. Schliesslich muss der letztere eingeäschert werden, was am besten durch möglichst gelindes Glühen erreicht wird. Nach der zuerst eintretenden Verkohlung befeuchtet man die erkaltete Masse mit Wasser und trocknet sie im Wasserbade ein, wodurch sie so aufgelockert wird, dass

ie Einäscherung rasch fortschreitet, wenn man aufs neue gende glüht und diese Behandlung mehrmals wiederholt. Die .sche reagirt alkalisch und kann nur dann neutral sein, wenn er Essig so viel oder mehr freie Mineralsäuren enthalten hatte, ls zur Verdrängung der organischen Säuren (Weinsäure, ssigsäure) genügt. Nicht alkalisch reagirende Asche des ssigs deutet daher auf freie Mineralsäuren; zur Bestätiung dampft man denselben mit einer gemessenen Menge titrirter atronlauge zur Trockne ein, verkohlt und äschert den Rückand ein. Die Alkalinität der Asche zeigt sich vermindert, enn freie Mineralsäuren vorhanden waren.

Die Prüfung der Asche des Essigs ist um so mehr geoten, als es möglich ist, einen Speiseessig auf ganz anderem Vege darzustellen. Wenn man nämlich krystallisirtes Natriumcetat mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure von ,711 spec. Gew. zersetzt, so erhält man Natriumsulfat und ssigsäure, welche in der Kälte nicht viel desselben aufnimmt. Durch nicht überschüssiges reines Calciumacetat kann der grösste heil der Schwefelsäure ausgefällt werden und die Flüssigkeit, ehörig verdünnt, zur Noth als Essig dienen. Eine solche durchus verwerfliche Waare lässt sich an ihrem Natriumgehalte erennen und wird übrigens wohl kaum hinlänglich rein schmecken önnen.

§ 44. HOLZESSIG. — ACETUM PYROLIGNOSUN.

Bildung. Wenn Holz der trockenen Destillation unterorfen wird, so entstehen brennbare Gase (Leuchtgas) und ein üssiges Destillat, welches sich in eine dickflüssige schwarze chicht (Theer) und einen braunschwarzen wässerigen Antheil ennt. Dieser letztere ist der Holzessig. Das Leuchtgas aus Iolz besteht aus Kohlenwasserstoffen der Reihe der Ethane, lbildendem Gase C^2H^4 und den mit ihm homologen Kohlenasserstoffen, aus Benzol, Kohlenoxyd CO, Kohlensäure, Spuren on Naphthalin $C^{10}H^8$ und noch andern Substanzen, die in geingerer Menge darin vorkommen. Im Theer sind neben den ben genannten oder mit denselben homologen Körpern beonders auch Phenole (siehe Kreosot) vorhanden.

Im Holzessig kommen ausser Spuren der genannten Verindungen auch vor: Aceton $CH^3.CO.CH^3$, Methylalcohol $CH^3.OH$, Pyrocatechin $C^6H^4(OH)^2$, Coerulignon $C^{16}H^{16}O^6$, urfurol $C^5H^4O^2$ und Brenzschleimsäure $C^5H^4O^3$, hauptsächlich ber die untern Gliedern der Fettsäurereihe, von der Essigäure bis etwa zur Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, doch so, dass die rstere bei weitem vorwiegt; immerhin liefert das Holz nur etwa

6 bis 7 pC Essigsäure $C^2H^4O^2$, d. h. ungefähr ein Drittel seines Gewichtes an rohem Holzessig.

Darstellung. Die trockne Destillation des Holzes wird vermittelst cylindrischer eiserner Retorten ausgeführt; die flüchtigen Producte verdichtet man in einem Kühlapparate und lässt sie in Behälter fliessen, aus denen die Holzessigsäure von dem Theer abgezogen wird.

Eigenschaften. Der rohe Holzessig verdankt seinen besonderen Geruch, den man als empyreumatisch, brenzlich, bezeichnet, den angedeuteten zugleich mit ihm auftretenden Zersetzungsproducten der Cellulose. Er ist von brauner Farbe und soll zweckmässiger Weise so viel Essigsäure enthalten wie der reine Essig. Tropft man verdünnte Eisenchloridlösung zu Holzessig oder sättigt man ihn mit Ammoniak, so wird er dunkelbraun oder grün gefärbt. Die grüne Färbung ist hauptsächlich dem Pyrocatechin zuzuschreiben. Holzessig, welcher etwas erhebliche Mengen von Coerulignon enthält, wie z. B. derjenige aus Buchenholz, gibt mit gesättigter Auflösung von Kaliumbichromat einen braunen Niederschlag, der sich in Phenol löst. Durch Alcohol oder Aether werden aus dieser Auflösung blaue Nadeln von Coerulignon abgeschieden.

Die *Prüfung* des rohen Holzessigs ist zu vervollständigen durch Bestimmung des Rückstandes, welcher bei der Verdampfung des Essigs im Wasserbade bleibt; derselbe pflegt 6 bis 10 pC zu betragen.

Rectificirter Holzessig.

Von dem rohen Holzessig werden auf freiem Feuer aus der Retorte 80 pC abgezogen. Das Product darf nur wenig gefärbt sein; es dunkelt an der Luft etwas nach, besitzt noch den Geruch und Geschmack des rohen Holzessigs und gibt mit Eisenchlorid dieselben Reactionen.

Aus dem Holzessig gewinnt man fabrikmässig die reine Säure, indem man denselben mit Kalk sättigt und das scharf getrocknete Calciumacetat in derartigen gusseisernen mit Steinplatten ausgekleideten Kesseln, wie sie auch bei der Darstellung der Salpetersäure dienen, vermittelst Salzsäure zersetzt. Die in einer kupfernen Schlange verdichtete Essigsäure, mit etwas Kalk wieder aus einer Kupferblase destillirt, geht frei von Salzsäure über und wird mit etwas Kaliumchromat und starker Schwefelsäure versetzt. Nachdem hierdurch im Laufe einer Woche die letzten Spuren von Theerstoffen zerstört worden,

ectificirt man die Essigsäure aus einer kupfernen Blase, die mit Ielm und Kühlschlange aus Silber versehen ist.

Geschichte. Essig und einige seiner chemischen und arzeilichen Eigenschaften waren schon im Alterthum wohl be-annt, die Araber des VIII. bis XII. Jahrhunderts reinigten ihn urch Destillation. BASILIUS VALENTINUS, im XV. Jahrhundert, eobachtete bereits, dass hierbei die stärkere Säure nicht an-angs übergehe und STAHL rieth 1697 und 1702, schwachen Essig gefrieren zu lassen, um stärkere Säure zu erhalten, oder Acetate mit Vitriolöl zu zersetzen. 1723 nahm STAHL wahr, ass die aus Grünspan erhaltene Säure sich entzünden lasse nd Graf LAURAGAIS beobachtete 1759 ihre Krystallisirbar-eit. LOWITZ gab 1790 das Verfahren zur Darstellung dieses Eisessigs" an.

Der Holzessig war im XVII. Jahrhunderts wohl bekannt; ass er in der That nicht eine eigenthümliche Säure, „acide yroligneux", enthalte, wurde von FOURCROY und VAUQUELIN 800 gezeigt. LAVOISIER erkannte 1786, dass der Weingeist urch Aufnahme von Sauerstoff zu Essig werde, BERZELIUS er-nittelte 1814 die Zusammensetzung der Essigsäure und DOEBEREINER wies 1822 nach, dass bei der Oxydation des Alcohols zu Essigsäure, die er zuerst vermittelst Platinschwarz usführte, keine Kohlensäure entstehe. Auf diese Thatsachen onnte dann 1823 durch SCHÜTZENBACH die p. 130 beschriebene Schnellessigfabrikation gegründet werden.

§ 45. HOLZTHEER. PIX LIQUIDA.

Der Theer wird in grossem Masstabe nach § 44 gewon-nen, in kleinerer Menge auch vermittelst eines gusseisernen Kessels, weleher mit Holzstäben dicht gefüllt und durch einen Deckel gut geschlossen wird. Der Kessel wird in der Art auf in gemauertes Gestell umgestürzt, dass er mit Ausnahme des Deckels von brennendem Holze umgeben werden kann. Der Deckel ist mit einem Loche versehen, durch welches die Gase ntweichen und der Theer in eine Rinne tropft, die ihn nach inem beliebigen Gefässe führt. Derselbe ist eine schwarze ähe, in Wasser untersinkende und damit nicht mischbare Flüs-sigkeit von sehr eigenthümlichem starkem Geruche und Ge-schmacke; er wird in grösserer Menge wohl nur noch us dem Holze der Abietineen oder der Buche dargestellt, ganz besonders in Norwegen. Mit der Zeit wird der Theer onsistenter und krümelig; er zeigt alsdann in sehr dünner Schicht unter dem Microscop, zumal im polarisirten Lichte be-trachtet, sehr zahlreiche farblose Krystalle, vermuthlich Pyro-

catechin. Durch anhängende Essigsäure besitzt der Theer auch saure Reaction.

THEERWASSER. AQUA PICIS.

Nach Vorschrift der Pharmacopöen wird Theer mit zehn Theilen heissem Wasser unter häufigem Schütteln zusammengestellt und nach zwei Tagen klar abgegossen. Das Präparat ist schwach gelblich, von starkem Geruche und Geschmacke und saurer Reaction; verdünnt man es mit Wasser und tröpfelt eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung dazu, so erhält man eine bald vorübergehende grüne Färbung, die auf Zusatz von Natron roth wird und ohne Zweifel von Pyrocatechin herrührt. Da sich letzteres in Lösung bald zersetzt, so empfiehlt sich die Aufbewahrung des Theerwassers nicht. Um dasselbe aber ohne Zeitverlust darzustellen, zerreibt man den Theer mit Bolus, Kieselguhr oder Bimstein zu trockenem Pulver, schüttelt dieses anhaltend mit Wasser und filtrirt. Bei der grossen Vermehrung der Berührungspunkte mit dem Theer erhält man so in kürzester Frist ein den obigen Anforderungen entsprechendes Theerwasser.

Schiffspech, Schusterpech. Pix navalis, Pix nigra, Pix solida.

Der nach § 44 gewonnene Theer gibt bei der Destillation noch ansehnliche Mengen flüssiger saurer Producte und als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, grossmuschelig brechende amorphe Masse, Pix navalis der Pharmacopöen. Dieses Pech erweicht beim Kneten in der Hand, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und ist in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Weingeist und Alkalien entwickelt es einen sehr übeln Geruch.

Aus diesem Pech lässt sich in geringer Menge das krystallinische, bei $98_{,5}°$ schmelzende, bei 390° siedende *Reten* $C^{18} H^{18}$ von $1_{,12}$ sp. G. erhalten; es löst sich in 3 Th. siedendem Alcohol von 95 pC, auch in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Petroleumäther. Vollkommen rein ist das Reten weiss und ohne Geruch und Geschmack.

Wacholderholztheer, Kadeöl. Oleum Juniperi empyreumaticum, Oleum cadinum.

In der mittelalterlichen Pharmacie war es üblich, sehr viele organische Stoffe der trockenen Destillation zu unterwerfen, so

ıch das Holz der Wacholderarten, sowohl des *Juniperus* ›mmunis *L* als auch dasjenige des *J. Oxycedrus L* (wohl it Einschluss von *J. macrocarpa* Sibth.). Im Süden, wo der :ztere einheimisch ist, führt derselbe den Namen *Cade* und :r aus seinem Holze gewonnene Theer heisst in Frankreich uile de Cade. Ob dieser sich von dem entsprechenden Producte ıderer Nadelhölzer (Pix liquida) und auch von dem des Juni-:ris communis wesentlich unterscheidet, steht nicht fest; im andel kommt Wacholdertheer von *Juniperus Oxycedrus* ver-uthlich gar nicht mehr vor.

In Russland liefert die Birke einen unter dem Namen hwarzer Dägen, *Oleum Rusci*, bekannten Theer von dem be-›nderen Geruche, welchen das Juchtenleder eben diesem Theer :rdankt.

§ 46. BALDRIANSÄURE. ACIDUM VALERIANICUM.

Vorkommen. Manche ätherische Oele enthalten Baldrian-.ure-Ester, welche bei der Destillation zerfallen und Bal-·iansäure liefern. Dergleichen Ester sind vorhanden im le der Blüthen von *Anthemis nobilis L*; ob auch in :r Baldrianwurzel, in den Früchten von *Gingko biloba L*, den Hopfen, in *Viburnum Opulus L*, in der Angelicawurzel, :r Asa foetida, welche sämmtlich bei der Destillation mit 'asser Baldriansäure geben, ist nicht erwiesen. Die Wurzel :r nordafrikanischen Distel *Atractylis gummifera L* enthält ne Baldriansäure-Verbindung, insofern die darin in Form eines aliumsalzes vorhandene Atractylsäure beim Kochen ihrer Lö-ıng mit Kali Valerianat, Sulfat und Atractylin liefert.

Das in der Wurzel von *Peucedanum Oreoselinum L* vor-›mmende Athamantin lässt sich durch Salzsäure und durch lkalien in Oreoselon und Baldriansäure spalten.

Das Fett der Delphine und anderer Seethiere enthält Bal-·iansäure-Glycerinester. Buttersäure und Baldriansäure treten ıch in freiem Zustand in thierischen Secreten auf, z. B. im chweisse; auch in den Pflanzen finden sich beide Säuren sehr :wöhnlich neben einander vor; doch liefert z. B. die Baldrian-urzel bei der Destillation mit Wasser neben Baldriansäure ır Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, aber nicht uttersäure.

Bildung. Baldriansäure, gewöhnlich begleitet von Butter-ıure, entsteht bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, z. B. :s Käses, sowie bei der Oxydation von Proteïnstoffen, Paraf-

finen, Fettsäuren, Fetten, vermittelst Chromsäure oder Salpete säure, oder beim Schmelzen derselben mit Kali.

Darstellung. I. Aus *Baldrianwurzel.* 2 Thèile derselb werden mit 10 Th. Wasser der Destillation unterworfen, b 3 Th. übergegangen sind, hierauf noch zweimal je 3 Th. Wa ser in die Blase gegeben und jedesmal wieder 3 Th. Destill gewonnen. Sämmtliche 9 Th. Flüssigkeit werden, vermittel der Florentiner Flasche vom ätherischen Oele getrennt, n Soda neutralisirt und zur Trockne gebracht. 5 Theile d trockenen Salzes werden alsdann mit 4 Th. concentrirt Schwefelsäure zersetzt, indem man letztere mit 4 Th. Wass verdünnt und nach dem Erkalten zu dem in 4 Th. Wass gelösten Salze giesst und das Gemisch bis fast zur Trock destillirt. Das Destillat ist eine wässerige Lösung von Ba driansäure, auf welcher eine ölige Schicht ihres Hydrat schwimmt.

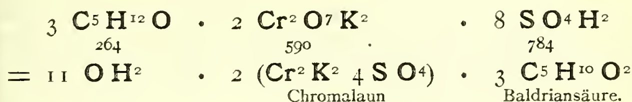
Diese wird abgehoben und der Destillation unterworfe sobald die Tropfen vollkommen klar übergehen, ist d Destillat reines Säurehydrat $C^5H^{10}O^2 + OH^2$, welche durch Schütteln mit Chlorcalcium und nochmalige Rectificati das Wasser entzogen wird. Die Ausbeute an wasserfrei Säure, der im Wasser gelöste Antheil mitgerechnet, beträ kaum 1 Th. auf 100 Th. der trockenen Wurzel.

II. Aus *Amylalcohol.* Die Baldriansäure entsteht zwar a dem Amylalcohol $C^5H^{12}O$, ähnlich wie die Essigsäure aus de Aethylalcohol, doch bedarf es dazu einer energischeren For der Sauerstoffübertragung, wozu sich am besten ein Gemis von Schwefelsäure und Kaliumbichromat eignet. Man misc allmählich 1 Th. Amylalcohol mit 4 Th. concentrirter Schwef säure und giesst die Flüssigkeit nach dem Erkalten nach u nach zu 3 Th. krystallisirtem Kaliumbichromat und 4 Th. Wa ser, welche in einer Retorte enthalten sind. Die Einwirkun tritt von selbst ein und wird nur zuletzt durch Erwärmun unterstützt, bis man 4 Th. Destillat übergezogen hat. Alsda lässt man fernere 4 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser die Retorte fliessen und destillirt noch 6 Th. ab. Aus d Destillaten scheidet sich meistens während der Arbeit eine öli Schicht, haupthächlich aus Amylaldehyd $C^5H^{10}O$ und Baldria amylester $C^5H^9(C^5H^{11})O^2$ bestehend, ab, welche zurüc gegossen werden muss, um zu Baldriansäure oxydirt zu we den, was durch Zusatz von ferneren 2 Th. Kaliumbichrom beschleunigt wird.

Das gesammte Destillat sättigt man schliesslich mit N triumcarbonat und behandelt es weiterhin wie in I. angegebe

$C^5H^{12}O$ = 88 Amylalcohol müssten liefern $C^5H^{10}O^2$ 102 Baldriansäure, aber die Ausbeute erreicht bei weitem cht die theoretische Menge, da unter anderem nebenbei auch ssigsäure entsteht.

Von Nebenproducten abgesehen, verläuft die Zersetzung lgendermassen:



$$3\,C^5H^{12}O \cdot 2\,Cr^2O^7K^2 \cdot 8\,SO^4H^2$$
264 590 784

$$= 11\,OH^2 \cdot 2\,(Cr^2K^2\,4\,SO^4) \cdot 3\,C^5H^{10}O^2$$
Chromalaun Baldriansäure.

Aus der dunkel violetten Lösung schiesst der Chromalaun it 24 OH^2 in fast schwarzen Octaëdern oder in amorpher üner Masse an, welche erst nach einiger Zeit Krystalle liefert. ieselben lösen sich in 6 Theile Wasser von gewöhnlicher emperatur.

Wenn man zu der Chromsäuremischung weniger Wasser mmt und eine erhebliche Temperaturerhöhung vermeidet, so ystallisirt nach einigem Stehen der grösste Theil des Chromauns heraus und über der Lösung schwimmt hauptsächlich ldrianamylester, welcher mit Natron oder Kali zersetzt weren kann, was aber der heftigen Einwirkung wegen Vorsicht fordert. Man erhält dann bei der Destillation wieder Amylcohol und als Rückstand Baldriansäure-Salz, aus welchem die aldriansäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird.

Mit Kalium und Natrium bildet die Baldriansäure krystallirbare saure Salze, welche auf ungefähr 200° erhitzt reine äure ausgeben, so dass dieselbe in gleicher Art erhalten weren kann, wie die Essigsäure (p. 126) aus Kaliumdiacetat. Dieses erhalten lässt sich zu weiterer Reinigung der nach obigen ethoden dargestellten Säure benutzen.

Zusammensetzung.	wasserfrei			Hydrat		
	5 C	60	58,8			
	10 H	10	9,8	$C^5H^{10}O^2$	102	85
	2 O	32	31,4	OH^2	18	15
$H^3CH^3CHCH^2COOH$		102	100,0	$C^5H^{10}O^2 + OH^2$	120	100

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure zeigt $0{,}_{934}$ sp. Gew. ei 15° und ist noch nicht in feste Form gebracht worden. Sie esitzt einen eigenthümlichen Geruch und stark sauren Geschmak; uf der Zunge bewirkt sie Entzündungen. Der Siedepunkt egt bei 175°.

Die Säure ist mischbar mit alcoholischen und ätherischen lüssigkeiten, ätherischen Ölen und (wasserfrei) auch unbegrenzt slich in Schwefelkohlenstoff; sie löst sich zwischen 0° und

15° in 25 Th. Wasser zu einer sauren Flüssigkeit von schwach süsslichem Nachgeschmacke, der an löslichen Baldriansäure-salzen deutlicher hervortritt. Zum Kochen erhitzt lässt sich die Baldriansäure leicht entzünden und verbrennt mit hell leuchtender, nicht russender Flamme ohne Rückstand.

In der homologen Reihe der Fettsäuren steht somit die Baldriansäure an der Grenze der löslichen und vorzugsweise flüssigen Säuren; die nächstfolgenden Säuren, schon die normale Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, lösen sich nicht iu Wasser und sind leicht krystallisirbar.

Die Baldriansäure bildet das Hydrat $C^5H^{10}O^2 + OH^2$ oder $CH^3.CH^3.CH.CH^2.C(OH)^3$, früher auch wohl Trihydrat genannt. Sein specifisches Gewicht beträgt $0{,}_{945}$; es siedet bei niedrigerer Temperatur als die wasserfreie Säure und bedarf 25 Th. Wasser zur Lösung bei 12°. Mit viel Wasser kochende Baldriansäure geht fast ganz als Hydrat mit den Wasserdämpfen über; das Destillat trennt sich in zwei Schichten. Das Hydrat nimmt in der Wärme noch beträchtliche Mengen Wasser auf, aber bei 0° trübt sich die klare Flüssigkeit.

Für die Baldriansäure ist die (bei Quecksilberoxyd erwähnte) Bildung eines Quecksilbersalzes von rother Farbe bezeichnend.

Prüfung. Ein höheres specifisches Gewicht als $0{,}_{950}$ und Löslichkeit in weniger als 25 Theile Wasser würde auf einen Gehalt an Wasser oder auch an Buttersäure und Essigsäure deuten. Die Löslichkeit in Wasser wird beurtheilt, indem man die Säure mit 25 Theilen Wasser heftig schüttelt und nach einiger Ruhe das Kölbchen auf einer schwarzen Unterlage beobachtet; nicht gelöste Säure zeigt sich dann an der Oberfläche in Form öliger Streifen. Amylalcohol (spec. Gew. $0{,}_{818}$), Amylaldehyd ($0{,}_{805}$), Baldrianamylester (spec. Gew. $0{,}_{865}$) würden des specifische Gewicht der Säure und die Löslichkeit in Wasser verringern; die Gegenwart dieser letztern Verbindungen ist auch daran zu erkennen, dass sie sich bei der Sättigung des Präparates mit Ammoniak als leichtere Schicht abscheiden oder doch Trübung veranlassen. Die genau neutralisirte Lösung des baldriansauren Ammoniaks gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung einen amorphen rothen Niederschlag von Eisenvalerianat; die überstehende Flüssigkeit ist fast gar nicht, bei Gegenwart von Essigsäure aber tief roth gefärbt.

Buttersäure kann in Wasser übergeführt werden, wenn die zu prüfende Säure wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt wird. Sättigt man ein Gemenge von Baldriansäure und Buttersäure mit Natron, fügt noch gleich viel des Gemenges

b. und destillirt, so geht vorzugsweise Buttersäure über. Die Ettersäure wäre zu erkennen an ihrer Löslichkeit in weniger a. 10 Th. Wasser, sowie an dem Metallgehalte ihrer Salze. Es Silbersalz z. B. würde beim Glühen $55{,}_{38}$ pC Metall hinterlssen, das Baryumsalz $63{,}_{3}$ pC Carbonat liefern, während bldriansaures Silber nur $51{,}_{7}$ pC Metall, Baryumvalerianat $5{,}_{1}$ pC Carbonat gibt.

Weingeist ist durch Destillation aufzusuchen; eine weingsthaltige Baldriansäure würde durch Erwärmen mit Salpetersäre ($1{,}_{18}$ spec. Gew.) lebhaft angegriffen werden, was bei rner Baldriansäure nicht der Fall ist.

Mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure mischt sich die Eldriansäure in gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung; erst ugefähr bei 80° beginnt die Auflösung sich langsam und schwach zu bräunen. Durch Wasser wird ein Theil der Baldriansäre wieder abgeschieden. — Mineralsäuren und nichtflüchtige Eimengungen werden nach p. 132 erkannt.

Ferneren Aufschluss über die richtige Beschaffenheit der Eldriansäure gewährt die Bestimmung ihres Säuregehaltes drch Titriren; Buttersäure $C^4 H^8 O^2 = 88$ würde z. B. schon eheblich mehr Normal-Natronlösung beanspruchen, wenn sie in eiiger Menge beigemischt wäre. Diese Prüfung ist jedoch nht scharf, weil Lakmustinctur durch Baldriansäure, wie drch so viele organische Säuren nicht energisch genug gerhet wird.

Ph. Germanica gibt durch die Forderung eines specifischen Gwichtes von $0{,}_{940}$ bis $0{,}_{950}$ zu erkennen, dass sie das Hydrat, nht die entwässerte Säure im Auge hat. Damit stimmt auch zmlich die Angabe, dass sich die Säure nicht in weniger als 2 Theilen Wasser auflösen dürfe.

In Schwefelkohlenstoff löst sich das Hydrat nicht klar.

Theoretische Gesichtspunkte. Der oben erwähnte Amylaohol, der Hauptbestandtheil des Fuselöles, welches bei der Zckergährung entsteht, ist der erste primäre Isamylalcohol $CH^3.CH^3.CH.CH^2\,CH^2\,OH$.

Demselben entspricht die hier in Betracht kommende Baldansäure, welche daher als *Isobaldriansäure* zu bezeichnen i. Theoretisch sind ausserdem noch drei procentisch gleich zsammengesetzte Säuren $C^5 H^{10} O^2$ möglich, nämlich 1) die rrmale Baldriansäure $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$, 2) die Methyl-Aethyl-Essigsäure $CH^3.CH^2.CH\,CH^3.COOH$ und 3) die


CH3

Trimethylessigsäure CH3 . C . CH3. Die Säure 2) ist noch


COOH

nicht bekannt, die beiden andern weichen in ihren Eige schaften erheblich von der Isobaldriansäure ab, sind aber s schwierig darzustellen, dass sie in practischer Hinsicht nicht Betracht kommen.

Zwischen der Säure aus der Valeriana und der durc Oxydation des gewöhnlichen Amylalcohols erhaltenen lässt sic kein Unterschied nachweisen.

Geschichte. CHEVREUL entdeckte 1817 im Fette der De phine, vorzüglich des *Delphinus globiceps* Cuvier und i Robbenthran eine Säure, die er als acide delphinique od phocénique bezeichnete. H. W. PENTZ, Pharmaceut in Pyrmon hob 1829 den Säuregehalt des Baldrianwassers zuerst herv und glaubte ihn durch Essigsäure bedingt. J. N. GROT Pharmaceut in Verden, zeigte 1831, dass die Baldriansäure u ihre Salze sich besimmt von Essigsäure und den entspreche den Acetaten unterscheiden. WINCKLER erkannte 1842 d durch Spaltung des von ihm entdeckten Athamantins entstehen Säure als Baldriansäure, deren Eigenschaften inzwischen b sonders durch TROMMSDORFF festgestellt worden waren. DUM und STAS zeigten 1843, dass Baldriansäure entsteht, wenn m Amylalcohol mit fixen Alkalien auf 200° erhitzt. CAHOURS e hielt um dieselbe Zeit Baldriansäure, indem er Kartoffelfusel auf Platinschwarz tröpfeln liess, und DÖBEREINER fand sie 18 in Essig auf, welcher aus fuselölhaltigem Essiggut dargeste war. DUMAS bewies die Identität der CHEVREUL'schen Phoce säure und Delphinsäure mit der Säure des Baldrians und d aus Amylalcohol entstehenden. BALARD empfahl 1845 die pra tische Darstellung der Säure aus letzterem vermittelst Kaliu sichromat und Schwefelsäure, doch fand dieses Verfahren er beit 1853 Eingang.

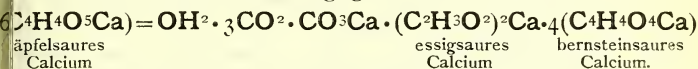
DESSAIGNES zuerst beobachtete 1851 Thatsachen, welc für die Existenz verschiedener Baldriansäuren sprechen.

§ 47. BERNSTEINSÄURE. — ACIDUM SUCCINICUM.

Vorkommen. Bernsteinsäure ist im Pflanzenreiche, au in den Producten oder Resten der Flora früherer geologisch Zeiträume, z. B. im Bernsteine und in Braunkohlen, weit ve breitet. Flüssigkeiten thierischen Ursprunges enthalten ebenfa häufig Bernsteinsäure. Dem Mangel einer recht bezeichnend Reaction ist es wohl zuzuschreiben, dass sie nicht noch we häufiger getroffen worden ist.

Bildung. Bernsteinsäure entsteht bei Gärungsprocesse so dass sich z. B. im Weine 1 bis 2 Tausendstel davon finde

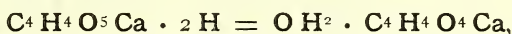
ıd die Aepfelsäure der Vogelbeeren (von *Sorbus Aucuparia* L), ›ald sie an Kalk gebunden ist, leicht in Bernsteinsäure und sigsäure übergeführt werden kann. Das gewaschene neutrale elsaure Calcium mit Wasser zum Brei angerührt, geht lang-n in Bernsteinsäuresalz über, wird aber durch Zusatz von rk gefaultem Käse oder von Hefe rasch in Gärung versetzt. ı Theil des Calciums bleibt in Form des unlöslichen schweren ·stallinischen Bernsteinsäuresalzes in dem Absatze, während Theil als Acetat in Lösung geht:



$$6(C^4H^4O^5Ca) = OH^2 \cdot 3CO^2 \cdot CO^3Ca \cdot (C^2H^3O^2)^2Ca \cdot 4(C^4H^4O^4Ca)$$

äpfelsaures Calcium — essigsaures Calcium — bernsteinsaures Calcium.

Bei Überschreitung der günstigsten Temperatur, 30 bis °, entwickelt sich Wasserstoff, welcher zwar auch die Aepfel-ıre reducirt:



$$C^4H^4O^5Ca \cdot 2H = OH^2 \cdot C^4H^4O^4Ca,$$

er gleichzeitig werden dann auch auf Kosten der Bernstein-ıre Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure gebildet. Noch ınche andere Säuren, z. B. Aconitsäure, Asparaginsäure, ımarsäure, sind im Stande, in ähnlicher Weise Bernsteinsäure liefern. — Das bernsteinsaure Calcium wird schliesslich mit rdünnter Schwefelsäure zersetzt, um die Bernsteinsäure zu winnen; zu 1 Theile derselben sind mindestens 3 Th. äpfel-ures Calcium erforderlich.

Asparagin, eine in vielen Pflanzen auftretende Amidoverbin-ng der Aepfelsäure, gibt bei der Gährung bernsteinsaures nmoniak.

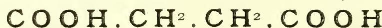
Bernsteinsäure wird ferner gebildet beim Schmelzen von ummi, Milchzucker und manchen anderen Substanzen mit Kali ıd bei der Oxydation der verschiedensten Körper aus der asse der Fette, überhaupt der von den Ethanen abstammen-n Verbindungen vermittelst Salpetersäure, Uebermangansäure ıd anderer Oxydationsmittel.

Darstellung. Von den sehr zahlreichen Reactionen, aus elchen Bernsteinsäure hervorgehen kann, wird keine practisch rwerthet und zu pharmaceutischen Zwecken auch nicht einmal r Vogelbeersaft verarbeitet. Davon abgesehen, dass selbst eser nicht sehr ergiebig ist, schreiben die Pharmacopöen aus-hliesslich die von brenzlichen Nebenproducten durchtränkte äure vor, welche bei der trockenen Destillation des Bernsteins ıblimirt. Durch Auskochen des Bernsteins mit Alkalien erhält an diese nicht und überdies einen werthlosen Rückstand, wäh-nd die nach dem Schmelzen des Bernsteins zurückbleibende asse, das Bernsteincolophonium, zur Anfertigung von Firniss

dient. In der That wird dieses Colophonium in Fabriken da gestellt und die Bernsteinsäure bildet ein untergeordnetes Neber product.

Man benutzt zu diesen Präparaten Abfälle der Bernstei industrie, welche in einer gläsernen oder eisernen Retorte e hitzt werden, bis sie ruhig schmelzen und keine Säure meh sublimirt. Diese legt sich grösstentheils in Krystallwarzen un Krusten im Retortenhalse an, während ein kleiner Theil m dem brenzlichen Öle (vergl. Bernsteinöl § 115) übergeht un durch Eindampfen des wässerigen Theeres gewonnen werde kann. Man erhält in dieser Weise 3 bis 5 pC vom Gewicht des Bernsteins. Wenn das Bernsteinpulver mit etwas Schwefe säure durchfeuchtet, dann scharf getrocknet und der Destillatio unterworfen wird, so gewinnt man 3 bis 6 pC Säure, sie be sitzt aber nicht die vorgeschriebenen Eigenschaften und de Rückstand ist unbrauchbar. Bis über 8 pC liefert der Bern stein, wenn er mit verdünnter Salpetersäure behandelt wir wobei aber vollends die brenzlichen Stoffe zerstört werde Auch die Aetzlauge zieht bis 8 pC Bernsteinsäure aus. Nu die aus dem unveränderten Bernstein sublimirte Säure entsprich jenen Anforderungen.

Zusammensetzung der reinen Säure.			
	4 C	48	40,7
	6 H	6	5,1
	4 O	64	54,2
$COOH.CH^2.CH^2.COOH$		118	100,0

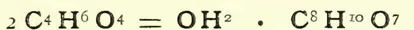


Eigenschaften. Unmittelbar aus dem Bernstein sublimirt Krystalle, dem monoklinischen System angehörig, sind gelblic oder bräunlich, von 1,55 spec. Gew. und verdanken Geruc und Färbung geringen Mengen des bei ihrer Gewinnung au tretenden Theeres und Öles. Die Krystalle sind gewöhnlich z dichten mürben Krusten verwachsen. Sie verlieren durc Kochen mit Salpetersäure und Umkrystallisiren Farbe un Geruch und werden dann von warmer concentrirter Schwefel säure ohne Bräunung gelöst; erst bei längerer Erhitzung trit diese ein. Die officinelle Bernsteinsäure veranlasst eine de ihr anhaftenden fremden Stoffen entsprechende dunkle Fär bung der Schwefelsäure. Reine Bernsteinsäure löst sich be 17° in 18 Th. Wasser, bei 100° in 0,8, auch in 10 Th. kalter und 1,5 Th. kochenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten in 13 Th. absolutem Alcohol und 80 Th. reinem Aether, is aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Terpenthinöl Sie schmeckt nicht sehr anhaltend sauer und hinterlässt, selbs

enn sie ganz von empyreumatischen Stoffen frei ist, einen cht eben angenehmen Nachgeschmack.

Bei 100° beginnt die Bernsteinsäure zu sublimiren, obgleich e erst bei 180° schmilzt und bei 235°, unter Entwickelung :harfer weisser Dämpfe, zum Sieden gelangt.

Dabei zerfällt sie zum Theil unter Wasserabspaltung in *)ibernsteinsäure* und ein zweites *Anhydrid:*



$$2\,C^4H^6O^4 = OH^2 \cdot C^8H^{10}O^7$$

Dibernsteinsäure



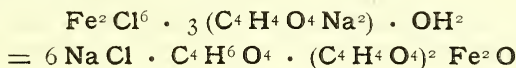
ıd $$C^4H^6O^4 = OH^2 \cdot C^4H^4O^3$$

Bernsteinsäureanhydrid

Erst bei sehr oft wiederholter Sublimation gelingt es, alle äure in Anhydrid überzuführen, rascher vermittelst Phosphor-ıureanhydrid oder Phosphorchlorid $P\,Cl^5$.

Neutralisirt man Bernsteinsäure in 30 Th. Wasser gelöst it Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium keine ällung; durch Alcohol wird ein gallertartiger Niederschlag von alciumsuccinat hervorgerufen, der sich in Salmiaklösung auf-st, aber auf erneuten Zusatz von Alcohol wieder entsteht, enn nicht die Flüssigkeit zu verdünnt war; in diesem Falle :heidet sich erst nach einiger Zeit krystallinisches Calcium-ılz ab.

Weingeistiges und wässeriges bernsteinsaures Ammonium ler Natrium erzeugt in Eisenchlorid einen rothen Niederschlag n basischem Ferrisuccinat:



$$Fe^2Cl^6 \cdot 3\,(C^4H^4O^4Na^2) \cdot OH^2$$
$$= 6\,Na\,Cl \cdot C^4H^6O^4 \cdot (C^4H^4O^4)^2\,Fe^2O$$

Ein Drittel der Bernsteinsäure wird hierbei in Freiheit ge-tzt, das Eisen aber, sofern man es nicht an Bernsteinsäuresalz hlen lässt, vollständig abgeschieden.

Durch Salpetersäure wird die Bernsteinsäure nur wenig ıgegriffen; selbst kleine Mengen, die man mit ersterer Säure ,4 spec. Gew.) auf 180° in geschlossener Röhre erhitzt, wer-n erst nach mehreren Tagen vollständig in Kohlensäure und 'asser zerlegt.

Bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure erhält man Wasser-off, Aethylen C^2H^4 und Kohlensäure; sie ist aufzufassen als ethylendicarbonsäure: $\begin{matrix} CH^2COOH \\ | \\ CH^2COOH \end{matrix}$. Künstlich lässt sich eine it ihr isomere Säure von sehr abweichenden Eigenschaften halten, die *Isobernsteinsäure* oder *Aethylidendicarbonsäure:*

$CH^3 . CH \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$ welche bei 150° in CO^2 und C^2H^5COOH, Propionsäure zerfällt.

Die Isobernsteinsäuresalze erzeugen in Eisenchlorid keine Fällung.

Prüfung. Die Bernsteinsäure darf bei der Auflösung in heissem Wasser oder in Ammoniak nur einen höchst geringen flockigen Rückstand hinterlassen, welcher von den in der officinellen Säure vorhandenen empyreumatischen Substanzen herrührt. Weinsäure würde bei nur theilweiser Sättigung der Bernsteinsäure mit Ammoniak als krystallinisches Mono-Ammoniumtartrat niederfallen. Wässerige Bernsteinsäure gibt bei Anwesenheit von Weinsäure auf Zusatz von Kaliumacetat einen Niederschlag von Weinstein. Oxalsäure ist durch Chlorcalcium und Gypslösung, Citronsäure durch Kalkwasser, Salpetersäure durch die Zerstörung des Indigos nachzuweisen; Ammoniaksalze geben beim Kochen mit Kalkhydrat Ammoniak aus und würden bei der Auflösung in kochendem Alcohol zurückbleiben. Zucker würde bei der Sublimation der Bernsteinsäure einen kohligen Rückstand hinterlassen.

Geschichte. AGRICOLA nahm 1550 das Auftreten eines krystallisirten Sublimates, eines „Salzes" nach damaliger Ausdruckweise, bei der Destillation des Bernsteins wahr. LIBAVIUS beschrieb es 1595 als Flos succini und LÉMERY machte 167? auf dessen saure Eigenschaften aufmerksam, welche er mit denen des „sel essentiel des plantes" (Weinstein?) verglich.

Die Eigenthümlichkeit der Bernsteinsäure ging aus den Untersuchungen NEUMANN'S (1730), POTT'S (1753) und STOKAR'S (1760) hervor.

PIRIA'S Beobachtung (1848), dass aus Asparagin bernsteinsaures Ammoniak entsteht, veranlasste 1849 DESSAIGNES zu dem Versuche, äpfelsauren Kalk aus Vogelbeersaft ebenfalls der Gärung zu unterwerfen. LIEBIG lehrte gleich darauf die practische Gewinnung der Bernsteinsäure auf diesem Wege.

§ 48. ÄPFELSÄURE. — ACIDUM MALICUM.

Vorkommen. Äpfelsäure ist im Pflanzenreiche, und zwar oft in erheblicher Menge, besonders auch im Obst und andern geniessbaren Vegetabilien, häufiger nachgewiesen worden als irgend eine andere Säure. Sie besitzt nicht eben sehr auffallende Eigenthümlichkeiten, so dass sie in vielen Fällen anfangs verkannt worden ist. Im nordamerikanischen Rosenkäfer, *Macrodactylus* (Melolontha) *subspinosus* Latr., kommen 7 pC freie

pfelsäure vor. Im Tabak, in Beeren von *Rhus glabrum* und dern Rhusarten ist reichlich saures Calciummalat enthalten. Ie Beeren von *Berberis vulgaris* geben 6 pC Äpfelsäure ne alle Citronsäure, Weinsäure oder Gerbsäure.

Bildung. Die Apfelsäure steht in nächster Beziehung zu n beiden andern fast eben so weit verbreiteten Pflanzensäuren, r Bernsteinsäure und Weinsäure; alle drei können künstlich i einander übergeführt werden. Weinsäure in wässeriger sung z. B. liefert mit Jod und Phosphor behandelt Äpfelure und Bernsteinsäure; die in § 47 genannte Isobernsteinure lässt sich leicht bromiren und durch Silberoxyd in *Isofelsäure* überführen:

$$C^4H^5BrO^4 \cdot Ag^2O \cdot 2\,OH^2 = HBr \cdot 2\,AgBr \cdot 3\,C^4H^6O^5$$

nobromisobern-steinsäure — Isoäpfelsäure

Darstellung. Am billigsten aus dem Vogelbeersafte, indem an ihn nicht ganz vollständig mit Kalk sättigt und einkocht. er Niederschlag von neutralem Calciummalat, begleitet von was bernsteinsaurem und weinsaurem Calcium, welcher bei esem Verfahren wenig gefärbt ausfällt, wird mit kaltem Wasser waschen und in heissem Wasser gelöst, dem man etwas Saltersäure zusetzt, wodurch Bernsteinsäure und Weinsäure in sung gehalten werden. Beim Erkalten schiesst saures Äpfeluresalz Ca 2 ($C^4H^5O^5$) + 8 OH^2, in schönen Krystallen an, elche in der Kälte in 50 Theilen, bei Siedhitze aber in weit eniger Wasser löslich sind. Die letztere Auflösung gibt mit eizucker einen flockigen bald krystallisirenden Niederschlag n Bleimalat $C^4H^4PbO^5$ + 3 OH^2, welchen man durch vernnte Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Die pfelsäure krystallisirt erst nach starker Concentration des ltrates langsam heraus.

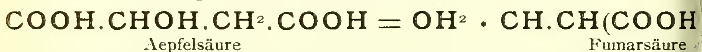
Zusammensetzung.	4 C	48	35,8
	6 H	6	4,5
	5 O	80	59,7
COOH.CHOH.CH^2.COOH		134	100,0

Eigenschaften. Die Krystalle der Äpfelsäure pflegen wenig sgebildet zu sein; sie zerfliessen an der Luft zu einem sehr uer schmeckenden Syrup; auch von Weingeist und Holzgeist rd die Säure sehr reichlich aufgenommen. Die Lösungen ehen die Polorisationsebene nach links; die verdünnten Aufsungen bieten nicht eine entsprechende Abnahme der Dreh aft dar und manche Salze der Äpfelsäure drehen nach

rechts. Künstlich dargestellte Säure ist in dieser Hinsicht un auch sonst physicalisch verschieden.

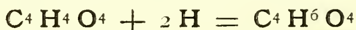
Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wasser bereite war, entsteht in der Auflösung von Äpfelsäure oder ihre Salzen kein Niederschlag, durch Chlorcalcium nur in den letzter bei starker Concentration und Erwärmung. Das so erhalten Calciummalat in sehr wenig Salzsäure gelöst, scheidet sich a Zusatz von überschüssigem Ammoniak wieder ab, nicht abe wenn viel Salzsäure genommen worden war. Doch wird da Calciumsalz gefällt, wenn man die heisse Lösung mit doppe so viel Alcohol verdünnt.

Getrocknete Äpfelsäure schmilzt im Wasserbade, verlie jedoch erst bei 150° Wasser; das zurückbleibende (bei stärkere Erhitzung mit Kohle gemengte) Anhydrid ist die im Pflanze reiche nicht selten vorkommende, erst in 300 Th. Wasser, abe reichlich in Weingeist und Aether lösliche *Fumarsäure* C^4H^4C



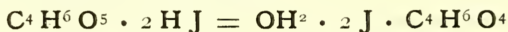
$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{COOH.CHOH.CH^2.COOH} = OH^2 \cdot \underset{\text{Fumarsäure}}{CH.CH(COOH}$$

Doch geht die Fumarsäure hierbei sehr leicht in *Maleïi säure* über, welcher bei gleicher procentischer Zusammensetzun sehr abweichende Eigenschaften zukommen. Länger erhit verwandelt sich dieselbe zum Theil wieder in Fumarsäure, zu Theil in ein neues Anhydrid $C^4H^2O^3$. Beide erstere Aepfe säure-Anhydride gehen mit Wasser und Natriumamalgam z sammengebracht sehr rasch in Bernsteinsäure über:



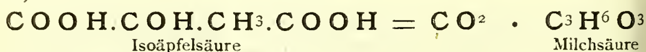
$$C^4H^4O^4 + 2H = C^4H^6O^4$$

Äpfelsäure selbst wird bei 130° durch Jodwasserstoff gleic falls in Bernsteinsäure verwandelt:



$$C^4H^6O^5 \cdot 2HJ = OH^2 \cdot 2J \cdot C^4H^6O^4$$

Durch erwärmte concentrirte Schwefelsäure wird die Äpfe säure geschwärzt; mit verdünnter Schwefelsäure eingedamp und weiter erhitzt, wenn der Siedepunkt 135° erreicht ist, ze setzt sich die Äpfelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure u Aldehyd. Die oben erwähnte Isoäpfelsäure hingegen zerfä beim Erhitzen in Kohlensäure und Milchsäure (Gärungsmilc säure):



$$\underset{\text{Isoäpfelsäure}}{COOH.COH.CH^3.COOH} = CO^2 \cdot \underset{\text{Milchsäure}}{C^3H^6O^3}$$

Für die Pharmacie kommt nicht die reine Äpfelsäure Betracht, sondern nur unreine Eisensalze derselben, welc blos als braune amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lö liche Massen erhalten werden können. Man stellt die betreffe den Präparate dar, indem der Saft saurer Äpfel mit gepulverte

Eisen oder besser mit frisch gefälltem Eisencarbonat oder Eisenoxydhydrat im Wasserbade zur steifen Extractconsistenz eingedampft wird. Dieses *Extractum ferri pomatum* verdankt einem Gehalte an Gerbsäuresalz seine grünschwarze Farbe und enthält ausser dem Malat auch Milchsäuresalz nebst dem Zucker der Äpfel. Das bei Anwendung metallischen Eisens anfangs gebildete Oxydulsalz (Ferrosalz) geht im Laufe der weitern Verarbeitung grösstentheils in Oxydsalz über. Aus der Auflösung des Extractes wird das Eisenoxydhydrat durch Alkalien eben so wenig gefällt, wie bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronsäure; der Bestimmung des Eisengehaltes muss Behandlung des Extractes mit Salzsäure und Kaliumchlorat bis zur Entfärbung vorausgehen.

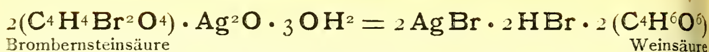
Die Verwendung des Vogelbeersaftes zu Extractum ferri pomatum ist verwerflich, weil derselbe ganz andere Substanzen als die Äpfel, darunter namentlich einen sehr scharfen Stoff enthält.

Geschichte. Der Saft saurer Äpfel wurde schon im XVI. Jahrhundert zu Eisenpräparaten verwendet, z. B. von LIBAVIUS, und äpfelsaures Natrium stellte man 1767 dar, aber erst SCHEELE erkannte 1785 in den Stachelbeeren neben Citronsäure eine besondere Säure, ausgezeichnet durch ihr reichlicher lösliches Calciumsalz. Beide Säuren wies er alsbald in vielen Pflanzen nach und nannte die letztere Äpfelsäure. Trotzdem ist ihre Eigenthümlichkeit noch 1807 bestritten worden. BRACONNOT zeigte 1818, dass die Säure der Vogelbeeren Äpfelsäure ist; ihre Abscheidung daraus wurde 1833 von LIEBIG gelehrt.

§ 49. WEINSÄURE. — ACIDUM TARTARICUM.

Vorkommen. Die Weinsäure ist eine der gewöhnlichsten Säuren des Pflanzenreiches und findet sich in einiger Menge z. B. in den Tamarinden und in den Weinbeeren.

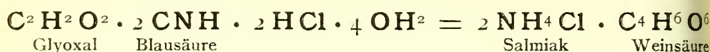
Bildung. Bei der Oxydation der Kohlenhydrate, besonders des Milchzuckers und des Gummis mit starker Salpetersäure scheidet sich viel Schleimsäure ab und aus der Mutterlauge lässt sich gewöhnliche Weinsäure, meist begleitet von Traubensäure, gewinnen. Werden 4 Th. Bernsteinsäure mit 4 Th. Wasser und 11 Th. Brom auf 180° erhitzt, so krystallisirt Bibrombernsteinsäure $COOH.CHBr.CHBr.COOH$, welche beim Kochen mit Silberoxyd Weinsäure (oder doch Traubensäure) gibt, die mit der in der Natur vorkommenden isomer ist, aber durch Mangel des Rotationsvermögens davon abweicht:



$$2(C^4H^4Br^2O^4) \cdot Ag^2O \cdot 3\,OH^2 = 2\,AgBr \cdot 2\,HBr \cdot 2\,(C^4H^6O^6)$$

Brombernsteinsäure — Weinsäure

Durch Kochen des Oxalsäure-Aldehyds (Glyoxal) mit Cyanwasserstoff und Salzsäure bildet sich gleichfalls nicht drehende Weinsäure:

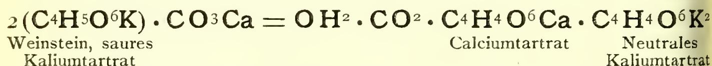


$$C^2H^2O^2 \cdot 2\,CNH \cdot 2\,HCl \cdot 4\,OH^2 = 2\,NH^4Cl \cdot C^4H^6O^6$$

Glyoxal — Blausäure — Salmiak — Weinsäure

Darstellung. Im Traubensafte ist saures Kaliumtartrat gelöst, welches in weingeisthaltiger Flüssigkeit weniger löslich ist und beim Lagern des Weines als Weinstein, je nach der Art des Weines mehr oder weniger roth gefärbt oder weiss, in schweren harten Krusten auskrystallisirt. Aus diesem, nöthigenfalls umkrystallisirten Weinsteine wird die Säure in folgender Weise gewonnen:

I. Die geklärte siedende Auflösung desselben in verdünnter Salzsäure sättigt man durch gepulverten kohlensauren Kalk, meist geschlämmte Kreide, nöthigenfalls unter schliesslichem Zusatze von etwas Aetzkalk. Man erhält einen Niederschlag von Calciumtartrat, welchem sich der geringe Überschuss von Calciumcarbonat beimengt, und eine Auflösung von neutralem Kaliumtartrat:

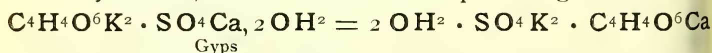


$$2\,(C^4H^5O^6K) \cdot CO^3Ca = OH^2 \cdot CO^2 \cdot C^4H^4O^6Ca \cdot C^4H^4O^6K^2$$

Weinstein, saures Kaliumtartrat — Calciumtartrat — Neutrales Kaliumtartrat

Enthielt der rohe Weinstein, wie es häufig vorkommt, auch Calciumtartrat, so wird die Säure desselben hierbei gleichfalls gewonnen.

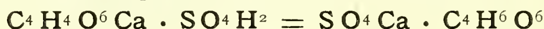
II. In die klar abgegossene heisse Auflösung, mit welcher man die vom Niederschlage abfliessenden Waschwasser vereinigt, wird gemahlener Gyps eingerührt, wodurch sämmtliche Weinsäure an Calcium gebunden niedergeschlagen und Kaliumsulfat gebildet wird, welches man, durch Abdampfen der Filtrate krystallisirt, als werthvolles Nebenproduct gewinnt:



$$C^4H^4O^6K^2 \cdot SO^4Ca, 2\,OH^2 = 2\,OH^2 \cdot SO^4K^2 \cdot C^4H^4O^6Ca$$

Gyps

III. Das selbst in kochendem Wasser unlösliche Calciumtartrat aus I. und II. wird gut ausgewaschen, in bleiernen Kesseln mit Wasser angerührt und durch Schwefelsäure zerlegt:



$$C^4H^4O^6Ca \cdot SO^4H^2 = SO^4Ca \cdot C^4H^6O^6$$

Der niederfallende Gyps dient wieder wie in II. angegeben und die Weinsäurelösung wird zunächst gereinigt. Der Weinstein nämlich enthält immer Eisen und bei den Processen I. und II. können die Gefässe leicht etwas Kupfer in die Wein-

ıre abgeben. Letzteres wird durch Schwefelwasserstoff, das ,en meist durch Blutlaugensalz ausgefällt, die Lösung durch ıwefelige Säure von Schwefelwasserstoff befreit, concentrirt l durch Thierkohle in bleierne Krystallisationskästen filtrirt; ı dem schön rothen Farbstoffe des rohen Weinsteins bleibt letzte Spur leicht in der Kohle zurück.

Grosse klare und farblose Weinsäurekrystalle werden am sten erhalten, wenn die Auflösung Schwefelsäure enthält; erschreitet man aber die sehr geringe hierzu dienliche :nge, so veranlasst sie leicht eine Braunfärbung der Lösung. eser Uebelstand lässt sich besser vermeiden, wenn die Einmpfung in Vacuumpfannen aus dickem Bleiblech vorgenom-:n wird. Diese liefern sehr reine körnige Weinsäure, welche h leicht in grössere Krystalle überführen lässt und die Mutterıge kann noch zweimal zur Krystallisation gebracht werden. enn sie sich endlich färbt, so wird sie mit kohlensaurem Calcium sättigt und das so erhaltene Calciumtartrat nach III. bendelt.

In ähnlicher Art wie der Weinstein lässt sich auch die einhefe benutzen, welche sich nach der Hauptgärung des eines, oft bis 5 pC desselben betragend als „flüssiges Geger“ absetzt und reich an Tartraten des Calciums und Kams zu sein pflegt. Selbst die Verarbeitung von Weintrestern f Weinsäure ist noch gewinnbringend.

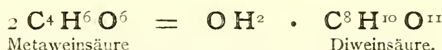
Die alljährlich dargestellte Menge Weinsäure erreicht verıthlich nahezu 3 Mill. kg.

Zusammensetzung.	4 C	48	32
	6 H	6	4
	6 O	96	64
COOH.CHOH.CHOH.COOH		150	100

Eigenschaften. Die grossen luftbeständigen Krystalle der 'einsäure, von 1,76 spec. Gew., gehören dem monoklinischen ystem an. Sie schmecken stark sauer und werden bei 17° elöst von 0,6 Wasser, 2 Weingeist von 85 Gewichtsprocenten, absolutem Alcohol, 23 officinellem und 250 absolutem Aether, ıch von Methylalcohol wird Weinsäure aufgenommen. Wird ässerige Weinsäurelösung mit überschüssigem Kalkwasser verischt, so fällt flockiges weinsaures Calcium nieder, welches ıld Krystallform annimmt.

Weinsäurelösung gibt mit neutralen Kaliumsalzen, am besten it dem Acetat, einen krystallinischen Niederschlag von Bitarat, der auch bei grosser Verdünnung noch entsteht, wenn ıan ätherhaltigen Alcohol zusetzt.

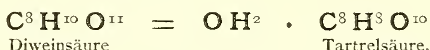
Vorsichtig erhitzt schmilzt die Weinsäure ohne sichtbare Veränderung bei 135° bis 140° zu einer nach dem Erkalten nicht krystallisirenden durchsichtigen, sehr zerfliesslichen Masse von *Metaweinsäure.* Diese schmilzt schon bei 120°, gibt bei 140° bis 150° ohne Aufschäumen 6 pC Wasser ab und ist nun in die unkrystallisirbare *Diweinsäure* (Ditartrylsäure) verwandelt:



$$2\,C^4H^6O^6 = OH^2 \cdot C^8H^{10}O^{11}$$

Metaweinsäure — Diweinsäure.

Gegen 180° tritt nochmals Wasserabspaltung ein, der bei sorgfältiger Arbeit kaum gefärbte Rückstand ist nicht geschmolzen, zeigt Neigung sich aufzublähen und bildet nach dem Erkalten eine pulverige, in Wasser nicht lösliche, kaum noch sauer schmeckende Masse von *Tartrelsäure* (Weinsäure-Anhydrid):

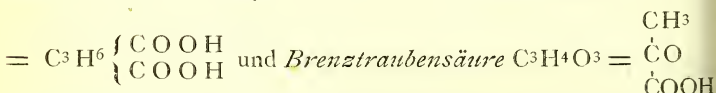


$$C^8H^{10}O^{11} = OH^2 \cdot C^8H^8O^{10}$$

Diweinsäure — Tartrelsäure.

In Berührung mit Wasser gehen die drei durch Erhitzung aus der Weinsäure entstandenen Säuren, langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, wieder in Weinsäure zurück.

Wird diese selbst oder die Tartrelsäure höherer Temperatur als 180° ausgesetzt, so tritt starke Braunfärbung und Entwickelung von Kohlensäure und Methan CH^4 (Sumpfgas) ein. In der Retorte bleibt lockere Kohle und in der Vorlage sammelt sich saurer Theer, welcher Ameisensäure, Essigsäure, Methylalcohol, Aldehyd, Aceton, *Brenzweinsäure* $C^5H^8O^4$



$$= C^3H^6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \text{ und } \textit{Brenztraubensäure } C^3H^4O^3 = \begin{matrix}CH^3\\ \vert \\ CO\\ \vert \\ COOH\end{matrix}$$

enthält. Diese Zersetzungen gehen unter geringerer Färbung vor sich, wenn die gut getrocknete Weinsäure mit fein gepulvertem Bimstein oder mit Platinschwamm der Destillation unterworfen wird. Bei der Verkohlung der Weinsäure macht sich derselbe Geruch bemerklich wie bei gleicher Behandlung des Zuckers. Mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, auch nur auf 80 bis 90° erwärmt, färbt sich die Weinsäure, im Gegensatze zur Citronsäure, bald schwarz, indem sich auch Caramelgeruch, aber selbst im Wasserbade noch keine schwefelige Säure bemerklich macht. Hierbei entstehen gleichfalls die durch Erhitzung der Weinsäure allein auftretenden Anhydrosäuren. In höherer Temperatur veranlasst die Schwefelsäure bald Entwickelung von schwefeliger Säure, Kohlenoxyd und

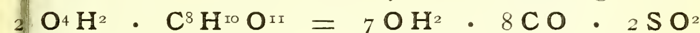
Kohlensäure. Rauchende Schwefelsäure (Pyroschwefelsäure § 93) und Weinsäure setzen sich hingegen um wie folgt:



$$2\,C^4H^6O^6 \cdot S^2O^7H^2 = 2\,SO^4H^2 \cdot C^8H^{10}O^{11}$$

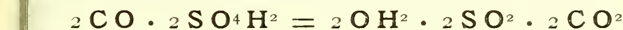
Schwefelsäure — Diweinsäure

und entwickeln alsbald Kohlenoxyd und schwefelige Säure:



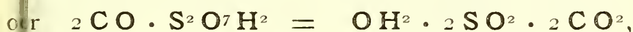
$$2\,SO^4H^2 \cdot C^8H^{10}O^{11} = 7\,OH^2 \cdot 8\,CO \cdot 2\,SO^2$$

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Schwefelsäure entsteht nebenbei auch Kohlensäure:



$$2\,CO \cdot 2\,SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot 2\,SO^2 \cdot 2\,CO^2$$

oder



$$2\,CO \cdot S^2O^7H^2 = OH^2 \cdot 2\,SO^2 \cdot 2\,CO^2,$$

so dass die Weinsäure durch rauchende Schwefelsäure ohne erhebliche Schwärzung in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser zerlegt wird.

§ 50.

Weinsäure in 5 Theilen rauchender Salpetersäure gelöst, erstarrt auf Zusatz eines gleichen Volums Schwefelsäure zu *Nitroweinsäure* COOH.(CHONO²)².COOH, welche aus Alcohol krystallisirt, sich aber in wässeriger Lösung rasch zersetzt und dabei die gut krystallisirende sehr beständige *Tartronsäure* $C^3H^4O^5$ = COOH.CHOH.COOH liefert.

In wässeriger Lösung dreht die Weinsäure die Polarisationsebene sehr stark nach rechts. Die gleiche Menge derselben in Alcohol gelöst wirkt weniger, in Methylalcohol gar nicht, während in Wasser aufgelöste Weinsäure-Salze verhältnissmässig sehr viel stärker drehen.

Citronsäure unterscheidet sich in ihrem Verhalten zu Schwefelsäure und Salpetersäure, in ihrem optischen Verhalten, sowie in Betreff der Einwirkung höherer Temperatur sehr auffällig von der Weinsäure.

Erhält man 6 bis 7 Th. Weinsäure mit 1 Th. Wasser zwei Tage lang in geschlossenem Gefässe auf 175°, so bedarf sie nachher 5½ Th. Wasser von 20° zur Lösung und krystallisirt mit ganz veränderten Eigenschaften als *Traubensäure* $C^4H^6O^6 + OH^2$ in grossen schiefen Säulen des triklinischen Systems heraus. Lösungen der Traubensäure und ihrer Salze („Racemate") sind ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Wird 1 Th. dieser Säure mit Ammoniak und 1 Th. mit Natron gesättigt und beide Lösungen zusammen zur Krystallisation gebracht, so erhält man grosse Krystalle $C^4H^4Na(NH^4)O^6$. Sucht man die am besten ausgebildeten aus und prüft sie in Bezug auf die Anordnung gewisser hemiëdrischer Flächen, so

bemerkt man, dass diese letzteren bald links, bald rechts auftreten. Man kann die Krystalle auf diese Art in zwei gleiche Portionen theilen; indem man die auf der linken Seite abgestumpften Krystalle heraussucht, in Wasser löst, mit Bleinitrat fällt, das Bleitartrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eindampft, erhält man Krystalle von *Linksweinsäure*. Das gleiche Verfahren ergibt bei der Verarbeitung des rechtsseitig hemiëdrischen Racemates gewöhnliche Weinsäure, *Rechtsweinsäure*. Durch Lösungen der Linksweinsäure und ihrer Salze wird die Polarisationsebene so viel nach links abgelenkt, wie durch die gewöhnliche Weinsäure und ihre Salze nach rechts.

Löst man 1 Th. Linksweinsäure und 1 Th. gewöhnliche (oder aus dem obigen Natrium-Ammonium-Salze gewonnene) Weinsäure in je 4 Th. Wasser, so krystallisirt unter starker Erwärmung Traubensäure.

Prüfung. Wenn die Lösung der Weinsäure in 2 Theilen Wasser durch Schwefelwasserstoff, salpetersauren Baryt, oxalsaures Ammoniak nicht verändert werden darf, wie Pharm. Germ. verlangt, so muss die Säure eigens gereinigt werden; Spuren der durch jene Reagentien nachzuweisenden Körper fehlen in der fabrikmässig dargestellten Weinsäure niemals. Die beim Verbrennen der Säure erhaltene Kohle darf nicht alkalisch reagiren.

Aus Weinsäurelösung wird durch überschüssiges Kalkwasser oder in neutralen Weinsäuresalzen durch Chlorcalcium krystallinisches unlösliches Calciumtartrat $Ca\,C^4\,H^4\,O^6 + 4\,OH^2$ gefällt, welches sich in Natronlauge löst, beim Kochen ausscheidet und in der Kälte wieder löst.

Wird Weinsäurelösung oder ein in Essigsäure gelöstes Tartrat mit essigsaurem Kali versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit hierauf mit doppelt so viel Alcohol verdünnt, so fällt alle Weinsäure als Bitartrat $C^4\,H^5\,O^6\,K$ (Weinstein) nieder, sofern nicht etwa Borsäure zugegen ist. Das Filtrat gibt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Enthielt die Weinsäure andere Säuren, so würden die meisten nunmehr unlösliches Bleisalz liefern, so z. B. kann die Citronsäure auf diese Weise vollständig ausgefällt und alsdann durch Schwefelwasserstoff frei gemacht werden.

Löst man 1 Mol. Weinsäure = 150, in Gramm ausgedrückt, in Wasser zum Volumen von 1 Liter, so bedarf 1 ccm dieser Flüssigkeit zur Sättigung 2 ccm Normalalkalilösung, weil Weinsäure zweibasisch ist. 0,75 gr. Weinsäure müssen demnach mit 10 ccm eine neutrale Flüssigkeit liefern. Die Farben-

lerung der hierbei benutzten Lakmustinctur lässt sich scharf nug wahrnehmen (vergl. bei Citronsäure § 51).

Gypswasser erzeugt in Weinsäure keinen Niederschlag, hl aber würde ein solcher hervorgerufen, wenn dieselbe :alsäure oder Traubensäure enthielte. Traubensaures Calcium weit weniger löslich, als die entsprechenden Salze der Weinıre und der Linksweinsäure.

Geschichte. Der Weinstein ist schon im Alterthum be:rkt und gelegentlich zur Darstellung von Pottasche ver:ndet worden. Statt Faex vini (τρύξ οἴνου) wurde etwa seit m XI. Jahrhundert für den Weinstein die angeblich arabische zeichnung Tartarum oder Tartarus üblich und allmählich zu ıem allgemeineren Begriffe erhoben, indem vorzüglich eine ızahl anderer aus demselben oder aus Pottasche zu gewinnenr Salze „Tartarus" genannt wurden. So z. B. Tartarus violatus, Tartarus regeneratus, Sal tartari (Kaliumcarbonat).

Marggraf zerlegte 1764 den Weinstein vermittelst Kalk d wies nach, dass in ersterem Alkali enthalten sei.

Scheele zersetzte 1769 das Calciumtartrat mit Schwefelure, gab die Eigenschaften der Weinsäure an und fand sie in hlreichen Pflanzen, z. B. in Tamarinden, obgleich er die Säure cht zur Krystallisation brachte. Nach dem damaligen Sprach:brauche hiess sie *Sal essentiale Tartari*, seit sie zuerst durch etzius (1770) krystallisirt erhalten worden war.

Im Weinstein findet sich bisweilen Traubensäure, was zuerst 322 durch Kestner in Thann im Ober-Elsass bemerkt wurde ıd 1830 Berzelius zur Einführung des Begriffes der Isomerie :ranlasste.

Pasteur entdeckte 1849, dass die Traubensäure in die oben wähnten optisch entgegengesetzten Weinsäuren zerlegt werden ınn. Durch Erhitzen von weinsaurem Cinchonin erhielt er 1853 aubensaures Cinchonicin. Carlet stellte 1861 Traubensäure ır durch Behandlung von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mit alpetersäure. Jungfleisch zeigte 1872, dass befeuchtete /einsäure bei 175° in Traubensäure übergeht und machte es 377 höchst wahrscheinlich, dass letztere im Laufe der Weinıurefabrikation durch den Einfluss von Wärme und Thonerde ıf Weinsäure gebildet wird.

§ 51. CITRONSÄURE. — ACIDUM CITRICUM.

Vorkommen. Citronsäure und ihre Kalium- und Calciumsalze finden sich in sehr vielen Pflanzen in erheblicher Menge, namentlich auch in unreifen Früchten; sie ist häufig begleitet von Aepfelsäure oder Weinsäure. Fast nur Citronsäure ist enthalten in den Früchten von *Ribes rubrum*, *Vaccinium Vitis Idaea* und *V. Oxycoccos*, ganz besonders rein und reichlich in Citrus-Früchten, namentlich in denjenigen der Limone, *Citrus Limonum* Risso.

Darstellung. Das Material zur Gewinnung der Citronsäure liefern in Sicilien und Calabrien die unreif abfallenden oder sonst nicht verkäuflichen Limonen, welche zuerst zur Darstellung des ätherischen Öles benutzt werden. 2800 Stück geben dann beim Pressen durchschnittlich 100 kg Saft, worin im November ungefähr $5_{,4}$ kg, im April jedoch nur $3_{,6}$ kg freier Citronsäure ($C^6 H^8 O^7, O H^2$) vorhanden sind. Nur eine kleine Menge, etwa 6 bis 9 Procent der Gesammtmenge der Säure, ist in Form von Salzen im Safte enthalten und von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, auch wohl Aconitsäure kommen noch weit geringere Mengen darin vor. Im Safte der besten völlig ausgebildeten Limonen steigt der Säuregehalt bis zu 9 pC, wobei die gebundene Säure zugleich abnimmt. Der Saft der Bergamotten und anderer Citrusfrüchte erreicht nie so hohen Säuregehalt.

Messina, einer der Hauptplätze für den Limonensaft, versendet davon jährlich über 1 Mill. kg. Man beschränkt sich in Süditalien darauf, den Saft bis zu ungefähr $^1/_{10}$, d. h. zum specifischen Gewicht $1_{,240}$, einzukochen und nach England und Frankreich auszuführen. Er wird dort erwärmt, mit Kreide und zuletzt mit Aetzkalk gesättigt, wodurch man das Salz $(C^6 H^5 O^7)^2 Ca^3 + 4 OH^2$ als dichten krystallinischen Niederschlag erhält, der weniger in heissem als in kaltem Wasser löslich ist. Er wird mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Überschusse in der Wärme zersetzt, die Auflösung der Citronsäure auf freiem Feuer in bleiernen Gefässen bis zu $1_{,13}$ sp. G. concentrirt, mit Kohle entfärbt und hierauf im Wasserbade unter Beihülfe des luftverdünnten Raumes so weit verdampft, dass beim Erkalten Krystalle anschiessen.

Seit kurzem wird auch in San Francisco Limonensaft von den Sandwich-Inseln und den Gesellschaftsinseln auf Citronsäure verarbeitet.

Künstliche Darstellung dieser Säure ist noch nicht gelungen.

Zusammensetzung.

	a) wasserfrei			b) wasserhaltig		
	6 C	72	37,5			
	8 H	8	4,2	$C^6H^8O^7$	192	91,4
	7 O	112	58,3	OH^2	18	8,6
H^2COOH / $(OH)COOH$ / H^2COOH	. .	192	100,0		210	100,0

Eigenschaften. Die Säure bildet grosse Krystalle (b) des ıombischen Systems von 1,617 sp. G., welche in feuchter At-osphäre oberflächlich zerfliessen, in warmer, trockener Luft /asser verlieren und bei längerem Verweilen über Schwefel-ıure unter Beibehaltung der Form alles Krystallwasser ab-ːben. Doch sind schon Krystalle der Citronsäure beobachtet orden, welchen bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefel-ıure kein Wasser entzogen werden konnte. Aus kochendem /asser erhält man die Säure bei rascher Abkühlung wasserfrei. it 2 Th. Wasser bildet die Säure (a) bei gewöhnlicher Tem-ːratur unter Kälteerzeugung eine syrupdicke, stark und rein ıuer schmeckende Flüssigkeit; bei Verdünnung mit Wasser ·folgt eine geringe Zusammenziehung. Verdünnte Citronsäure-ısung schimmelt leicht. Bei 100° wird die Säure von der älfte ihres Gewichtes Wasser aufgenommen und liefert dann ei Winterkälte wasserärmere kleine Krystalle $(C^6H^8O^7)^2OH^2$; ieselben scheinen auch wohl zu entstehen, wenn die Säure urze Zeit im Wasserbade einer beginnenden Schmelzung aus-esetzt wird.

Citronsäure löst sich in gleich viel Weingeist von 90 Vo-ımprocenten, in 1,3 absolutem Alcohol, in 48 reinem Aether; ie Auflösungen drehen die Polarisationsebene nicht. Bei 90° eginnt die Citronsäure in ihrem Krystallwasser zu schmelzen nd verliert es durch längere Erwärmung, bei Versuchen mit leinen Mengen ohne alle Färbung oder Geruchsentwickelung, ollständig; erst bei 165° erfolgt Zersetzung. Schmilzt man ie Säure in geschlossenem Rohre bei 100° und kühlt rasch b, so tritt Krystallisation nur nach einigen Stunden wieder ein.

Bei 90° löst sich die Citronsäure in concentrirter Schwefel-äure ohne Färbung unter lebhafter Entwickelung von Kohlen-ıxyd und Kohlensäure auf; bei längerer Erwärmung wird sie ;ebräunt. In einem Gemenge von 5 Th. concentrirter Sal-ıetersäure und ebenso viel Schwefelsäure löst sich die Citron-äure ohne Ausscheidung eines festen Productes (siehe bei Wein-äure § 50).

In Citronsäurelösung, welche durch Ammoniak neutralisirt ist, erzeugt essigsaurer Baryt einen amorphen Niederschlag, der bei längerer Erwärmung mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels in schwere Krystallkörner $Ba^6 (C^6 H^5 O^7)^4 + 7 O H^2$ übergeht, worin sämmtliche Citronsäure enthalten ist.

Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wassser (siehe § 172) bereitet war, wird in der kalten Lösung von Citronsäure oder von Citraten kein Niederschlag erzeugt; bei grossem Überschusse von Kalkwasser scheidet sich nach sehr lange anhaltendem Kochen Calciumsalz aus, das beim Erkalten grösstentheils wieder verschwindet. Sättigt man Citronsäurelösung mit Ammoniak und fügt viel Chlorcalcium zu, so entsteht erst beim Kochen ein Niederschlag.

So beständig auch die Citronsäure für sich ist, so hält sie sich doch bei längerer Aufbewahrung der Limonen oder Citronen nicht und erleidet auch im ausgepressten Safte derselben allmählich Zersetzung.

Bei rascher Erhitzung an der Luft verkohlt die Citronsäure mit einem besonderen Geruche, welcher z. B. von dem bei Verkohlung der Weinsäure oder Aepfelsäure auftretenden Geruche abweicht.

Wird Citronsäure mit ungefähr dem dreifachen Gewichte officinellen Ammoniaks während eines halben Tages auf 120° bis 200° erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich. In offener Schale nimmt dieselbe alsdann nach einigen Stunden, besonders im Lichte, schön grüne, dann grünblaue Farbe an und lässt dunkel grünliche Kryställchen von Wetzsteinform in geringer Menge fallen. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet die gefärbte Flüssigkeit bei 100° auf Glastafeln zu einem grünen schmierig bleibenden Firnisse ein. Der gefärbte Stoff ist in Wasser löslich, wenig in Alcohol, nicht in Aether und Benzol; er entsteht auch schon bei Anwendung weniger Centigramme Citronsäure, selbst dann, wenn weit grössere Mengen von Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure zugegen sind. Dieses Verhalten der Citronsäure kann zu ihrer Erkennung dienen, wenn sie in nicht allzu unreiner Form vorliegt; aus Fruchtsäften z. B. muss sie zuvor vermittelst Bleiacetat abgeschieden werden, nachdem die Säfte mit absolutem Alcohol geklärt worden sind. — Wenn man die Citronsäure mit dem Ammoniak in zugeschmolzener Röhre während einiger Wochen auf dem Wasserbade liegen lässt, so wird die Flüssigkeit nachher bei langsamer Verdunstung aus offener Schale rein und stark blau.

§ 52.

Prüfung. Nach den Pharmacopöen darf die Auflösung r Citronsäure durch Schwefelwasserstoff, Baryumnitrat, nmoniumoxalat, Kaliumacetat, Gypswasser nicht getrübt wern. Nur eine durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte ure kann so ganz vollständig von Blei, Schwefelsäure und lk frei sein, um die Prüfung durch die drei erstern Reantien auszuhalten. Durch einen auf Zusatz von Weingeist d Kaliumacetat entstehenden Niederschlag würde Weinsäure, rch Gypslösung die giftige Oxalsäure angezeigt werden. einsäure würde in Auflösung ihr Vermögen äussern, die larisationsebene nach rechts abzulenken, während Citronurelösung in dieser Hinsicht unwirksam ist. Von einer Löng, welche 210 g Citronsäure im Liter enthält, wird 1 cc gettigt durch 3 cc Normalnatronlösung, da die Säure dreibasisch ; $0{,}_{70}$ g Citronsäure verlangen also 10 cc Normalalkali. Wäre einsäure der Citronsäure beigemengt, so würden $0{,}_{70}$ g des emisches die 10 cc Normalalkali nicht zu neutralisiren vermön, weil $0{,}_{70}$ g Weinsäure (siehe diese) nur $9{,}_3$ cc beanspruchen. iese Unterschiede sind zu gering und auch die Farbenüberinge beim Titriren von Citronsäure, die z. B. mit Lakmus färbt ist, zu wenig scharf, als dass auf diesem Wege mit eichtigkeit sichere Resultate zu erlangen wären.

Der Wassergehalt der Säure darf nicht in der Weise beimmt werden, dass man sie sofort der Wasserbadtemperatur ssetzt, sondern erst bei gelinder Wärme ohne Schmelzung rwittern lässt und dann über Schwefelsäure oder im Wasserade völlig austrocknet.

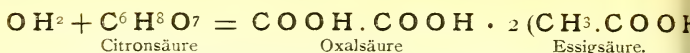
Theoretische Gesichtspunkte. In der Citronsäure sind 3 H urch Metalle vertretbar, das H des Hydroxyls nur durch geisse einwerthige Atomgruppen, z. B. Acetyl C^2H^3O. Es ibt demnach drei Reihen von Citraten:

1) solche von der Formel $C^6H^5O^7 \left\{ \begin{matrix} M \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

2) nach der Formel $C^6H^5O^7 \left\{ \begin{matrix} M \\ M \\ H \end{matrix} \right.$ gebildete

3) neutrale, von der Zusammensetzung $C^6H^5O^7 \left\{ \begin{matrix} M \\ M \\ M \end{matrix} \right.$

Mit Kali geschmolzen gibt die Citronsäure Oxalat und cetat; ihre Formel lässt sich in der That in Oxalsäure und ssigsäure zerlegen, wenn Wasseraufnahme vorausgeht:



$OH^2 + C^6H^8O^7 = COOH.COOH \cdot 2(CH^3.COO$ [cut off]

Citronsäure — Oxalsäure — Essigsäure.

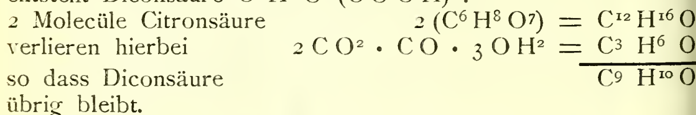
Die Citronsäure steht an der Spitze einer Gruppe v Säuren, deren Beziehungen durch folgende Formeln ersich lich sind:

a) $C^6H^8O^7$ Citronsäure, dreibasisch $= C^3H^5O(COOH$
b) $C^6H^8O^6$ Tricarballylsäure „ $= C^3H^5 (COOH$
c) $C^6H^6O^6$ Aconitsäure „ $= C^3H^3 (COOH$
d) e) f) $C^5H^6O^4$ { Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure } zweibasisch $= C^3H^4 (COOH$

Tricarballylsäure $CH^2.CH.CH^2(COOH)^3$ ist ein Glyceri derivat; *Aconitsäure*, identisch mit der im Kraute von Acon tum und Adonis reichlich vorhandenen, entsteht bis zu etw 30 pC, wenn entwässerte Citronsäure auf 175° erhitzt oder m Bromwasserstoff anhaltend gekocht wird; sie ist im Gegensat zur Citronsäure leicht löslich in Aether. Durch Natriumamalga wird die Aconitsäure in Tricarballylsäure übergeführt.

Wird Citronsäure etwas höher erhitzt als zur Bildung v Aconitsäure erforderlich ist, so entstehen unter Verkohlung u Kohlensäureentwickelung Aceton, *Citraconsäure*, Citraconsäur Anhydrid $C^5H^4O^3$ und Xeronsäure-Anhydrid $C^6H^{10}(CO.CO)$(Itaconsäure tritt vorzüglich auf, wenn Citronsäure anhalte mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 180° erhitzt wird. die erst bei 202° schmelzende *Mesaconsäure* wird die Citraco säure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure bei 100° od durch rauchende Salzsäure bei 120° übergeführt. Mit Natriu amalgam und Wasser zusammengebracht nehmen die Säur d, e und f Wasserstoff auf und liefern Pyroweinsäure C^5H^8(oder mit derselben wenigstens isomere Säuren.

Wird Citronsäure selbst mit Salzsäure auf 200° erhitzt, s entsteht Diconsäure $C^7H^8O^2(COOH)^2$:



2 Molecüle Citronsäure $2(C^6H^8O^7) = C^{12}H^{16}O$
verlieren hierbei $2CO^2 \cdot CO \cdot 3OH^2 = C^3H^6O$
so dass Diconsäure $C^9H^{10}O$
übrig bleibt.

Geschichte. HERMANN BOERHAAVE in Leiden scheint z erst (vor 1732) die stark sauren Eigenschaften des Limone saftes in seiner Wirkung auf Metalle näher beachtet zu habe Die Eigenthümlichkeit der Citronsäure selbst wurde 1776 vo RETZIUS nachgewiesen, doch stellte erst SCHEELE 1784 dieselb krystallisirt dar. Durch DUMAS und LIEBIG wurde seit 183 die Lehre von den mehrbasischen Säuren hauptsächlich auf d Citronsäure gestützt. Um die gleiche Zeit beschäftigte sic

ℓup mit den durch Wasserabspaltung und Kohlensäureaustritt s der Citronsäure entstehenden oben genannten Säuren.

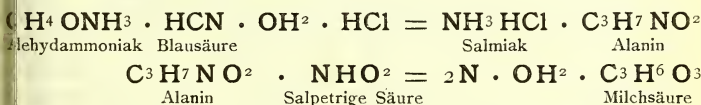
§ 53. MILCHSAEURE. — ACIDUM LACTICUM.

Vorkommen. Milchsäure und ihre Salze sind nicht un- eifelhaft in lebenden Pflanzen aufgefunden worden, treten aber ır häufig bei der Gärung und Fäulniss verschiedenartigster offe vegetabilischen Ursprunges auf. So z. B. in Lohbrühe, uerkraut, eingemachten Früchten, in Opium, in Extracten, in urem Kleister und verdorbenem Weine, im Spülicht, in Rück- ınden der Weingeistfabrikation. Die im thierischen Flüssig- iten sehr verbreitete Milchsäure ist nicht identisch mit der s dem Pflanzenreiche abstammenden gewöhnlichen Milchsäure.

Bildung. Die Kohlehydrate, sowohl diejenigen der Gruppe $^{2}H^{20}O^{10}$, wie Gummi und Stärke, als auch die der Formel $^{2}H^{22}O^{11}$ angehörigen (Rohrzucker, Milchzucker), gehen leicht Traubenzucker über, dessen Formel, $C^6H^{12}O^6$, procentisch r Zusammensetzung der Milchsäure entspricht. Durch Gä- ıg, besonders bei Gegenwart von Basen, liefern alle eben nannten Stoffe in einer Wärme von 40 bis 50° leicht Milch- ure. Bei niedrigerer Temperatur entstehen mehr Alcohol, sigsäure und Propionsäure, bei höherer dagegen leicht ttersäure.

Milchsäure wird auch gebildet, wenn man Rohrzucker- ıung mit Baryumhydroxyd auf 150° erhitzt und durch Spal- ıg der Isoäpfelsäure (§ 48).

Das *Alanin* $CH^3.CH(NH^2).COOH$, die Amidosäure r Milchsäure, kann durch salpetrige Säure in gewöhnliche lchsäure übergeführt werden. Alanin erhält man in neutralen ystallen, wenn Aldehydammoniak mit Cyanwasserstoff und lzsäure eingedampft wird:



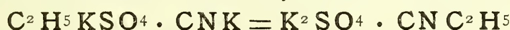
$$H^4ONH^3 \cdot HCN \cdot OH^2 \cdot HCl = NH^3HCl \cdot C^3H^7NO^2$$

lehydammoniak Blausäure Salmiak Alanin

$$C^3H^7NO^2 \cdot NHO^2 = 2N \cdot OH^2 \cdot C^3H^6O^3$$

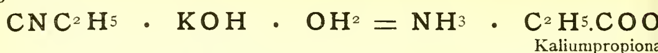
Alanin Salpetrige Säure Milchsäure

Von der Propionsäure $C^3H^6O^2$ unterscheidet sich die lchsäure durch Mehrgehalt eines At. O und lässt sich von rselben in folgender Art ableiten. Bei der Destillation von ıylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium entsteht Cyanäthyl:



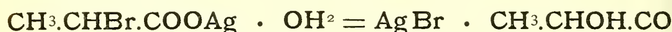
$$C^2H^5KSO^4 \cdot CNK = K^2SO^4 \cdot CNC^2H^5$$

Letzteres wird durch Kalilauge in Propionsäuresalz ül geführt:



$CNC^2H^5 \cdot KOH \cdot OH^2 = NH^3 \cdot C^2H^5.COO$
Kaliumpropiona

Aus diesem wird die bei 139° siedende Propionsäure C $CH^2.COOH$ abgeschieden und bromirt. Das Silbersalz di Brompropionsäure liefert mit Wasser gekocht gewöhnl Milchsäure:



$CH^3.CHBr.COOAg \cdot OH^2 = AgBr \cdot CH^3.CHOH.CO$

Hiernach stellt sich dieselbe als *Äthylidenmilchsäure*

Aus käuflichem Fleischextracte erhält man *Paramilchsä* von gleicher Structur wie die obige gewöhnliche Milchsä oder Gärungsmilchsäure; sie dreht aber die Polarisationseb nach rechts, die Lösungen ihrer Salze nach links, während gewöhnlichen Milchsäure das Drehungsvermögen abgeht.

Neben der Paramilchsäure kommt im Muskelfleische dritte Milchsäure (oft Fleischmilchsäure genannt) vor, we als *Aethylenmilchsäure* $OH.CH^2.CH^2.COOH$ zu betrac ist. Diese optisch unwirksame Säure lässt sich auch synthet erzeugen.

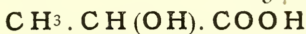
Darstellung. Die gewöhnliche Milchsäure (auch *Aethyli milchsäure*, *Oxypropionsäure* genannt) gewinnt man d Gärung des Zuckers. Man vertheilt 100 g faulenden Käses 1200 g Zinkoxyd in 4 Litern saurer Milch und fügt 3 kg R zucker oder Milchzucker, in 17 Litern heissem Wasser ge bei. Nimmt man Rohrzucker, so setzt man noch 15 g W säure zu, um denselben zu invertiren: $C^{12}H^{22}O^{11} +$ ($= C^6H^{12}O^6 \cdot C^6H^{12}O^6$

Die beiden Umwandlungsproducte des Rohrzuckers, Trau zucker und Fruchtzucker, gehen leicht in Milchsäure ü Nach häufigem Umrühren des Gemisches verdickt es sich 40 bis 45° im Laufe einer Woche durch Bildung von m saurem Zink, begleitet von etwas Mannit. Man löst die M durch Aufkochen und erhält beim Erkalten des Filtrates kl Säulen des Zinksalzes. Dieselben geben nach wiederho Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Zersetzung Schwefelwasserstoff eine Auflösung von Milchsäure, we man eindampft, bis sie nach dem Erkalten durch ausgesc denen Mannit breiartig wird. Die Milchsäure wird nun möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen, nochmals dem Wasserbade concentrirt, dann mit Aether geschüt welcher die Milchsäure auflöst und nach der Verdampf des Aethers zurücklässt. Die geringen Mengen Wasser, we

n noch in der Milchsäure enthalten sein können, lassen sich rch längeres Erwärmen derselben entfernen, wenn sie in nner Schicht der Wasserbadtemperatur ausgesetzt wird. Es tt aber sofort auch Anhydridbildung ein, so dass man schliess-h nicht reine Säure $C^3 H^6 O^3$, sondern Gemenge derselben d der Anhydride $C^6 H^{10} O^5$ und $C^6 H^8 O^4$ mit einem Hydrate $H^6 O^3 + O H^2$ erhält.

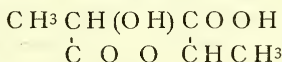
Zusammensetzung der Milchsäure.

3	C	36	40,0
6	H	6	6,7
3	O	48	53,3
		90	100,0

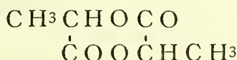


Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift erhaltene äparat ist ein farbloser, geruchloser, stark sauer schmecken-r, aus der Luft Wasser anziehender Syrup von 1,22 spec. G., lcher sich nicht ohne Veränderung destilliren lässt, obwohl i der Destillation von wässriger Milchsäure etwas der letztern ne Zersetzung mit übergeht und selbst bei längerem Ver-eilen von Milchsäure zwischen zwei Glasschalen im Wasser-de die obere sich mit sauren Tropfen beschlägt. Mit der sserfreien Milchsäure sind Wasser, Alcohol, Aether, kalte ncentrirte Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischbar; ztere schwärzt die Milchsäure erst in der Wärme. In Benzin, loroform, Schwefelkohlenstoff löst sich dieselbe nicht. offener Schale erhitzt, brennt die Säure mit blasser Flamme e Zeit lang fort und hinterlässt zuletzt eine nicht sehr schwer rbrennliche Kohle.

Vorsichtig in der Retorte erhitzt, wird die Milchsäure dünn-ssig, gibt bei 130° Wasser ab, das ein wenig Säure mit-ırt, und lässt einen gelblichen, bittern, amorphen Rückstand, *ilactylsäure*, dessen Bildung aber schon wenige Grade über o°, ja sogar in einer wasserentziehenden Atmosphäre bei ge-hnlicher Temperatur vor sich geht. Dieser Körper $C^6 H^{10} O^5$ tsteht aus zwei Mol. der Säure, welche nach Art der Ester-dung zu einem Milchsäure-Lactylester zusammentreten:



Dieser Vorgang setzt sich weiter fort; bei 150°, zumal in em trocknen Luftstrom, sublimiren Kryställchen eines zweiten hydrids, das *Lactid:*



Aus heissem Weingeist schiesst das Lactid in rhombische bei 124°,5 schmelzenden Tafeln an. Diese beiden Anhydric sind in Wasser unlöslich und gehen in Berührung mit den selben nur langsam wieder in Milchsäure über, aber sehr rasc unter Mitwirkung der Alkalien. Die Anhydride der Aethyler milchsäure liefern hierbei gewöhnliche Milchsäure. Rasch e hitzt zerfällt das Lactid hauptsächlich in Kohlenoxyd un Aldehyd: $C^6H^8O^4 = 2CO \cdot 2C^2H^4O$ Diese Zersetzung producte nebst Kohlensäure und braun gefärbten Stoffen („*La ton*“) entstehen auch ausser den Anhydriden, wenn Milchsäur rasch erhitzt wird.

Mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Milchsäur bei 130° langsam in Aldehyd und Ameisensäure: C^3H^6C $= C^2H^4O \cdot CH^2O^2$ Durch Salpetersäure wird die Milcl säure zu Oxalsäure oxydirt, durch Chromsäure oder Übe mangansäure zu Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohler säure.

Die Aethylenmilchsäure hingegen liefert durch Oxydatio grosse Krystalle von Malonsäure.

Prüfung. Wassergehalt verräth sich durch zu niedrige spec. Gew. Bei der Milchsäure - Gärung treten ausser Mann auch Essigsäure und Buttersäure auf; die beiden letztern lasse sich durch Reinigung des Zinklactates beseitigen, theilen sons aber der Milchsäure einen besonders in der Wärme deutliche Geruch mit. Mannit, Zucker, Glycerin, Weinsäure würden sic nicht klar mit Aether mischen, was aber auch bei wasserha tiger Milchsäure der Fall wäre. Sehr geringe Mengen Wein säure oder Traubenzucker sind an den bei diesen Substanze angegebenen Reactionen zu erkennen.

Wenn der Gehalt des Präparates an Säure durch Sättigun bestimmt werden soll, so muss beachtet werden, dass die An hydridbildung schon beim Eindampfen der Milchsäurelösung be ginnt. Vor Beendigung des Titrirens sind daher die Anhydrid durch Kochen mit überschüssigem Normal-Alkali in Milchsäur zurückzuführen. Das Titriren lässt sich bei der Milchsäur nicht mit Schärfe erreichen und hat nur Werth im Ver gleiche mit Proben, deren Reinheit zuvor festgestellt war. Au Kalk, Zink und Oxalsäure wird die Milchsäure nach den ge wöhnlichen analytischen Methoden geprüft.

Geschichte. Die Säuerung der Milch wurde früher de Essigsäure zugeschrieben. Aus SCHEELE's Versuchen (178c ging schon die Eigenthümlichkeit der Milchsäure hervor VOGEL wies 1818 nach, dass die 1813 von BRACONNO

Reiswasser, Rübensaft u. s. w. beobachtete Säure mit der-gen aus der Milch übereinstimme. Nach vielfachen Erörte-gen wurde 1832 durch LIEBIG und durch MITSCHERLICH die enartigkeit der Milchsäure, 1863 bis 1873 besonders durch SLICENUS ihre Constitution festgestellt.

BERZELIUS fand 1808 Milchsäure in der Flüssigkeit der keln und 1813 in andern thierischen Säften.

§ 54. SANTONIN.

Vorkommen. Das Santonin findet sich in jenen Blüthen r Artemisia-Art der Kirgisensteppe, welche vor völliger wickelung gesammelt, unter dem Namen Wurmsamen in den idel gelangen. Ob nach dem Aufblühen eine Veränderung Gehalte eintritt, ob sich das Santonin auch in andern so sehr zahlreichen Artemisia-Arten bildet, ist nicht ersucht.

Die *Darstellung* des Santonins gründet sich auf die Lös-keit seines Calciumsalzes in verdünntem Weingeist und Was- Man kocht 20 Theile Wurmsamen, zweckmässiger Weise rst von dem ätherischen Öle befreit, und 7 Th. Kalk, den n zuvor löscht, mit 40 Th. Weingeist ($0{,}_{830}$ spec. Gew.) und Th. Wasser aus und wiederholt diese Behandlung noch imal, destillirt hierauf den Weingeist von den colirten ssigkeiten ab und concentrirt sie auf 50 Th.

Bei allmählichem Zusatze von Salzsäure scheidet sich ge-nlich dunkel gefärbtes Harz aus, welches man abschöpft, auf das zuletzt schwach übersättigte Filtrat nach einigen en in der Kälte Santonin auskrystallisiren lässt. Dasselbe l mit warmem Wasser zerrieben, abfiltrirt, mit dem zehn-en Gewichte Weingeistes und etwas Kohle digerirt, die ssigkeit zum Kochen erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten esst das meiste Santonin, höchstens gegen 2 pC des rmsamens betragend, an.

Zusammensetzung.	15 C	180	$73{,}_{12}$
	18 H	18	$7{,}_{13}$
	3 O	48	$19{,}_{5}$
	$C^{15}H^{18}O^{3}$	246	$100{,}_{0}$

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, bitter neckende, dem rhombischen System angehörige, meist recht-

winkelige Tafeln von $1,_{247}$ sp. G., welche bei 170° schme und alsbald, bei kleinen Mengen ohne Zersetzung, zu sublim beginnen. Geschmolzenes Santonin erstarrt beim Erkalte einer amorphen Masse, welche bei leisester Berührung mit l sigkeiten, welche Santonin unverändert und etwas reichlich zulösen vermögen, wieder krystallisirt; auch längere Erwärm auf 50° leitet die Krystallisation wieder ein.

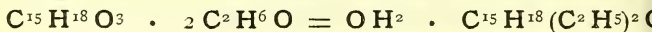
Bei gewöhnlicher Temperatur lösen erst 5000 Th. Wa 1 Th. Santonin auf, bei 100° genügen dazu 250 Th. Was Dasselbe wird ferner aufgenommen von 40 Th. kalten 8 Th. kochenden Weingeistes ($0,_{830}$ sp. Gew.), 160 kalten 42 Th. kochenden Äthers, 4 Th. Chloroform. Aetheri Öle, auch concentrirte Säuren, selbst Essigsäure, lösen Santonin auf. Die anfangs farblose Auflösung in Schwefels wird bald gelb, dann roth und endlich braun.

Weingeistige Lösung des Santonins ist ohne Wirkung Lakmus, schmeckt stark bitter und dreht die Polarisationsel nach links; die Drehung ist stärker, wenn dieselbe Menge tonin, im gleichen Volum mit Wasser verdünnten Weingei verglichen wird; in Chloroform gelöst, dreht das Sant weniger als in Weingeist.

Trocken, befeuchtet oder in Lösung dem Lichte ausges nimmt das Santonin allmählich gelbe Farbe an; rascher bisweilen unter deutlichem Zerspringen der trockenen Krys im Sonnenlichte.

Das gelbe Santonin löst sich in Alcohol und Chloroform blassgelben Flüssigkeiten, welche beim Verdunsten farbl Santonin zurücklassen. Gelbe Krystalle bleiben bei trocke Aufbewahrung oder unter Wasser gelb. Farbloses Sant gibt mit weingeistigem Natron oder Kali schön carminr Lösungen, welche allmählich rothgelb werden und zuletzt blassen. Gelbes Santonin löst sich in weingeistigem Na oder Kali sogleich mit gelbrother Farbe. Weingeistiges moniak löst farbloses Santonin ohne Färbung auf, gelbes gelblicher Farbe. Verdünnter Weingeist von $0,_{890}$ sp. G., man mit Santonin und gepulvertem Natriumcarbonat (So anhaltend kocht, färbt sich schön carminroth, zuletzt gelb. bes Santonin gibt auch hier eine gelbe Lösung; wässe Sodalösung ruft keine Färbung hervor.

Santonin, das in 50 Th. Weingeist von ungefähr $0,_{903}$ sp wochenlang dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, liefert Kryst von Diäthylsantoninester:



$$C^{15}H^{18}O^{3} \cdot 2C^{2}H^{6}O = OH^{2} \cdot C^{15}H^{18}(C^{2}H^{5})^{2}$$

Wird der Aether durch Alkali zersetzt, so erhält man *Pho-antonsäure* $C^{15} H^{20} O^4 + O H^2$, welche leichter entsteht, wenn n Santonin in 15 Th. Essigsäure von 80 pC der Sonne dar-tet, nach 30 bis 40 Tagen die Flüssigkeit mit der sechs-hen Menge Wasser verdünnt und die Photosantonsäure aus oholhaltigem Aether umkrystallisirt. Entwässerte Säure schmilzt 153° und krystallisirt aus wasserfreiem Alcohol, Aether r aus Chloroform; an der Luft nimmt sie wieder $O H^2$ auf. Photosantonsäure ist zweibasisch und liefert mit Ba-m, Calcium, Silber, nicht mit den Alkalimetallen, krystalli-bare Salze.

Das Santonin dürfte wohl in Beziehung stehen zu dem in Alantwurzel vorkommenden Alantsäure-Anhydrid $C^{15} H^{20} O^2$, lches in Berührung mit wässerigen Alkalien in Alantsäure $H^{22} O^3$ übergeht, aber aus den Salzen abgeschieden wieder r leicht $O H^2$ verliert.

Unter den bei grössern Gaben gefährlichen Wirkungen Santonins ist besonders das schon bei Genuss von nur Decigrammen eintretende Gelbsehen auffallend; es wird auch ch das santoninsaure Natrium hervorgerufen.

Prüfung. Die Auflösungen des Santonins in wässerigem nmoniak, Kali oder Natron lassen auf Zusatz von Säuren s Santonin fallen; ebenso scheidet es sich aus der Auflö-g in concentrirter Schwefelsäure unverändert aus, wenn sie gleich mit Wasser verdünnt wird. Diese vom Santonin ab-gossene Flüssigkeit eignet sich zu der *unerlässlichen* Prü-g auf *Strychnin*, besonders wenn möglichst wenig Schwefel-ire angewendet und nach und nach Wasser zugegeben wurde, alles Santonin niedergeschlagen ist. Setzt man dann dem rate Kaliumbichromat zu, so wird bei Gegenwart des Alka-les das unlösliche Strychnin-Chromat in Kryställchen gefällt, che, an der Luft leicht getrocknet, mit einem Tropfen con-trirter Schwefelsäure zerrieben, die für das Strychnin so eichnende violette Färbung geben. Die verdünnte Schwefel-relösung des Strychnins würde sich übrigens auch schon ch ihre starke Bitterkeit verrathen; Santonin ertheilt ver-nter wässeriger Säure keinen Geschmack. Endlich mag h die verdünnte Schwefelsäurelösung mit Jodkalium-Jodqueck-er auf Alkaloïde überhaupt geprüft werden.

Geschichte. Bei der Bereitung des 1830 von JEHN zuerst egebenen ätherischen Wurmsamenextractes erhielt der Apo-ker KAHLER in Düsseldorf schon im April des gleichen Jah-

res Krystalle, denen er den Namen Santonin (Wurmsamen hi
früher auch Semen *santonicum*) beilegte; er nahm auch bere
ihre Veränderung im Sonnenlichte wahr. Ohne um diese E
deckung zu wissen, erhielt AUGUST ALMS, Cand. pharm.,
Penzlin, Mecklenburg-Schwerin, im Sommer desselben Jah
gleichfalls Krystalle des Santonins und hob den bittern C
schmack seiner alcoholischen Lösung hervor. Apotheker OBE
DÖRFFER in Hamburg bemerkte, ebenfalls 1830, die lösen
Wirkung der Alkalien auf das Santonin, dessen Säurenatur 18
durch HERMANN TROMMSDORFF behauptet und 1873 durch HES
erwiesen wurde, insofern letzterer zeigte, dass es durch A
nahme von O H^2 zur Säure wird.

§ 55. SANTONINSAURES NATRIUM.
NATRIUM SANTONINICUM.

Bildung. Die Auflösung des Santonins in Kali oder Natr
erfolgt unter Eintritt von O H^2; bei Übersättigung der Flüss
keit mit Salzsäure scheidet sich *Santoninsäure* $C^{15} H^{20} O^4$ a
und kann durch Aether aufgenommen werden. Man erhält na
dem Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rüc
standes aus Alcohol lichtbeständige, Lakmus röthende, in Wass
wenig lösliche Krystalle, welche bei 120° Wasser abgeben u
Santonin zurücklassen.

Santoninsäure, welche man nach ihrer Abscheidung nic
sofort mit Aether ausschüttelt, geht sehr rasch wieder
Santonin über, besonders in Berührung mit Mineralsäure
Zweckmässiger erhält man sie, indem man santoninsaur
Natrium in Wasser löst und mit Bleizuckerlösung fällt. D
krystallinische Bleisalz wird mit kaltem Wasser vollkomm
gewaschen, getrocknet, mit Aether zerrieben und unter Aeth
durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Bei genügender Men
Aether bleibt die Santoninsäure gelöst und krystallisirt b
langsamer Verdunstung in Formen des rhombischen Syste
heraus.

Das Santonin ist das Anhydrid der Santoninsäure; mit
coholischem Kali oder Natron färben sich beide, die Säu
allerdings mehr gelb als roth. Bei der Digestion von wässe
gen ätzenden Alkalien mit Santonin oder von dessen weingeis
ger Lösung mit alkalischen Carbonaten entsteht Santoninsäur
Salz; wenn aber Alkalien anhaltend einwirken, so wird O

m Santonin kräftiger gebunden. Wird z. B. Santonin einige ınden mit Natronlauge gekocht und die Flüssigkeit mit lzsäure übersättigt, so erhält man *Santonsäure* von dersel- ı Zusammensetzung wie die Santoninsäure. Sie kann aus chendem Wasser umkrystallisirt werden und ist selbst bei 160° veränderlich, nicht wieder in Santonin übergehend und in oholischem Kali ohne Färbung löslich. Mit Essigsäure- hydrid liefert die Santonsäure die Verbindung $C^{15} H^{19}$ $^{2} H^{3} O)$ O^{4}.

Santonsäure bildet sich auch, wenn Santonin vorsichtig limirt, die amorphe Masse in Alcohol gelöst und in Wasser gossen wird. Die hierbei auftretenden Öltropfen krystallisiren ch einigen Tagen zu Santonsäure, nicht Santoninsäure. Die issigkeit enthält gleichzeitig etwas Ameisensäure.

Lässt man Natriumamalgam auf Natriumsantonat einwirken, entsteht *Hydrosantonsäure* $C^{15} H^{22} O^{4}$.

Darstellung. 5 Th. Santonin werden mit 4 Th. fein zer- benem Natriumcarbonat (Soda), 60 Theilen Weingeist von ₃ spec. Gew. und 20 Wasser einen Tag lang oder so lange kocht, bis die anfangs abwechselnd schön rothe oder gelbe issigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach n Verdunsten des Weingeistes durch Zusatz von viel Wasser ht getrübt wird. Nach dem Filtriren liefert die Auflösung m Erkalten, nöthigenfalls weiter concentrirt, Krystalle des ntoninsäuresalzes. Man überzeugt sich durch Kochen des rig gebliebenen Natriumcarbonates mit etwas absolutem cohol, dass demselben kein Santonin mehr beigemengt ist.

Wenn man 5 Th. Santonin mit 3 Th. Natronlauge von 33 spec. Gew. und 5 Wasser bei 75° digerirt, so entsteht enfalls santoninsaures Natrium, zugleich aber auch leicht vas Santonsäure-Salz.

Zusammensetzung.

bei 100° getrocknet		aus Wasser krystallisirt		
15 C	180			
19 H	19			
4 O	64	$2\ C^{15} H^{19} O^{4} Na$	572	81,95
Na	23	$7\ O H^{2}$	126	18,05
$\mathbf{C^{15} H^{19} O^{4} Na}$	286	$\mathbf{(C^{15} H^{19} O^{4} Na)^{2} + 7\ O H^{2}}$	698	100,00

Eigenschaften. Das officinelle Salz $2\ (C^{15} H^{19} O^{4} Na) +$ $O H^{2}$ bildet grosse Krystalle des rhombischen Systems, welche rch das Licht nicht verändert werden. Sie lösen sich in

3 Th. kaltem und $^1/_2$ Th. kochendem Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden, ziemlich bitter, nachträglich fast süss schmeckenden Flüssigkeit. Die Krystalle lösen sich auch in 12 Th. Weingeist von $0{,}_{834}$ spec. Gew.; beim Erwärmen mit Kali färbt sich diese Auflösung nicht roth. Aus der concentrirten warmen wässerigen Lösung wird durch Weingeist das Salz $C^{15}H^{19}O^4Na + 2\,OH^2$ gefällt, ebenso durch Aether aus einer weingeistigen Lösung des gewöhnlichen Salzes.

Das Krystallwasser des santoninsauren Natriums entweicht bei 100° vollständig, und in trockener Luft verwittert das Salz an der Oberfläche. Bei 100° getrocknet zieht es an der Luft das Wasser wieder langsam an.

Die wässerige und alcoholische Auflösung des santoninsauren Natriums drehen die Polarisationsebene gleich viel, aber schwach nach links; weit stärker dreht letztere Lösung, wenn sie angesäuert wird, weil Santonin sowohl als Santoninsäure bedeutend stärkeres Rotationsvermögen besitzen.

Am Lichte verändert sich das santoninsaure Natrium nur äusserst langsam; entwässertes Salz färbt sich bei 132° gelb, bei 142° unter Schmelzung schön roth, doch löst es sich dann in Wasser ohne Färbung und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen wieder santoninsaures Natrium.

Die entsprechenden Salze des Ammoniums und Kaliums krystallisiren nicht, wohl aber das Quecksilberoxydulsalz.

Prüfung. Die Bestimmung des Wassergehaltes gewährt schon einen Anhaltspunkt in Betreff der richtigen Beschaffenheit des santoninsauren Natriums. Löst man es in gleich viel warmem Wasser und fällt durch verdünnte Salpetersäure die Santoninsäure aus, so verwandelt sie sich auf dem Filtrum in Santonin, welches $70{,}_{48}$ pC des mit $7\,OH^2$ krystallisirten Salzes beträgt und nach § 54 weiter zu untersuchen ist. Die ablaufende Flüssigkeit darf weder Salzsäure noch Schwefelsäure enthalten.

Geschichte. Santoninsaures Natrium ist schon 1847 durch HELDT dargestellt worden, fand jedoch erst seit 1854 medicinische Verwendung,

VIII. FETT. SEIFE. WACHS.

---

§. 56. FETTE.

Die Fette sind neutrale Glycerylester gewisser Säuren, welche eben deswegen als Fettsäuren im weitesten Sinne zusammengefasst werden. Das Glycerin $C^3 H^5 (O H)^3$ besitzt drei alkoholische Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff in den Fetten durch Säurereste vertreten ist. Immer sind alle drei Wasserstoffatome ausgetauscht, und zwar stets durch den Rest einer und derselben Fettsäure. Es ist kein Fall bekannt, wo es anders wäre. Dagegen scheint in der Natur niemals ein Ester allein vorzukommen. Von dem Japantalg (Japanwachs, siehe hernach) wird zwar angenommen, es bestehe nur aus Palmitinester $C^3 H^5 (O . C^{16} H^{31} O)^3$; leicht möglich, dass genauere Prüfung daneben noch andere Ester kennen lehren würde, so gut wie im Ricinusöl, welches auch neben dem Ricinölester nur geringe Mengen anderer Ester enthält.

Die Fettsäuren gehören hauptsächlich vier verschiedenen Reihen an. In den flüssigen Pflanzenfetten ist der Ester der *Ölsäure* oder Oleïnsäure vorhanden, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-2} O^2$ entspricht. Dieser Reihe der Ölsäure gehören auch Säuren an, welche nicht aus Fetten gewonnen werden können. Der Formel $C^n H^{2n} O^2$ entspricht die Zusammensetzung der *Fettsäuren* im engern Sinne; darunter hauptsächlich Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, auch wohl Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure, deren Glycerylester in den Fetten am meisten verbreitet sind. Drittens entspricht die *Leinölsäure* der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-6} O^2$ und viertens endlich die nur im Ricinusöle vorkommende *Ricinölsäure* der Formel $C^n H^{2n-2} O^3$.

Alle diese Ester sind farblos, manche nehmen aber aus dem Gewebe der Pflanze oder des Thieres geringe Mengen anderer oft gefärbter Stoffe auf. So sind manche Öle aus dem Pflanzenreiche durch Chlorophyll grün oder gelblich, der Fischthran durch nicht näher gekannte Stoffe braun gefärbt. Ein nicht seltener, obwohl in nur sehr geringer Menge darin aufgelöster Begleiter der Öle ist das *Cholesterin* $C^{26} H^{44} O + O H^2$, dessen farblose Krystalle bei 145° schmelzen. Es kommt reichlicher in der Galle, im Blut, im Eigelb, im Wollfett, in Erbsen, Mais u. s. w. vor.

Wenn man ein cholesterinhaltiges Öl verseift und die Seife eintrocknet, so kann das Cholesterin, welches durch Aetzlauge nicht verändert wird, vermittelst Chloroform aus der Seife aufgenommen werden; auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färbt sich das cholesterinhaltige Chloroform carminroth.

Vorkommen. Hauptquelle für Pflanzenfette sind die Samen der verschiedensten Pflanzen; nicht selten beträgt deren Menge die Hälfte des Gewichtes der Samen. Olivenöl, Palmöl, Japantalg hingegen werden aus dem Fruchtfleische gewonnen. Im Thierreiche sind die Lebern der Dorsche und Stockfische hauptsächlich reich an Öl und ganz gewaltige Fettablagerungen bieten z. B. die Wale dar.

Darstellung. Vermittelst der Presse erhält man nicht ohne weiteres die ganze Menge des Fettes, namentlich nicht, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Man nimmt alsdann erwärmte Pressplatten zu Hülfe, rührt die Rückstände von der ersten Pressung mit heissem Wasser an oder kocht das ölgebende Material geradezu mit Wasser aus, schöpft das Fett ab und unterwirft die breiige Masse nochmals der Presse. Da die in der Natur vorkommenden Fette Gemenge mehrerer Ester sind, so hängen die Eigenschaften der verschiedenen Fettsorten wesentlich von dem Verfahren bei ihrer Gewinnung ab. Die erste Anwendung der Presse in der Kälte wird den flüssigen Antheil des Fettes vorzugsweise und unverändert liefern; tritt Erwärmung ein, so werden feste Antheile gewonnen, welche schon nicht mehr genau die ursprünglichen Eigenschaften darbieten. Noch tiefern Veränderungen ist das Fett ausgesetzt, wenn es mit siedendem Wasser behandelt wird; leicht tritt schon ein Beginn der Spaltung ein, wodurch die Fettsäuren in Freiheit gesetzt werden. Besonders wenn hierbei auch jene niedrigern Glieder der Fettsäurereihe auftreten, welche mit Geruch ausgestattet sind, werden so veränderte Fette als *ranzig* bezeichnet.

Ausserdem bringt jenes Auskochen auch die ansehnlichsten Mengen anderer Stoffe in das Fett, färbt dasselbe und ertheilt ihm auch wohl Geruch und Geschmack, die ihm eigentlich nicht oder in geringem Grade zukommen.

Die Gesammtmenge des Fettes kann dem gehörig zerkleinerten Material vermittelst Schwefelkohlenstoff entzogen werden. Aus dem Öle wird der letztere vermittelst Wasserdampf abdestillirt und ebenso der entfettete Rückstand von Schwefelkohlenstoff befreit. Bei diesem noch nicht allgemeiner verbreiteten Verfahren kommt sehr viel darauf an, das ölgebende

aterial zuvor möglichst aufzulockern und fest in die Extractions-fässe einzufüllen, aber doch nicht allzu dicht aufzuschichten, nst würde es zuletzt für den Wasserdampf unzugänglich sein.

Bei quantitativen Bestimmungen des Fettgehaltes, wobei eichfalls eine möglichst völlige Zerreissung der zu unter-chenden Stoffe nöthig ist, bedient man sich am besten des ethers oder eines bei derselben Temperatur siedenden Petro-amäthers.

Eigenschaften. Die reinen Fette sind farblos. Lauro-earin, der neutrale Ester der Laurinsäure, schmilzt bei 44°, e entsprechenden Verbindungen der zehn Glieder der Fett-urereihe von geringerem Kohlenstoffgehalte, nämlich die Gly-rylester der Ameisensäure bis Caprinsäure, sind mindestens i Sommertemperatur, so weit bekannt, flüssig, die Ester r Säuren, welche höher in der Reihe stehen als die Laurin-ure, hingegen fest. Jene flüssigen Ester sind zwar für einzelne ette, z. B. ganz besonders für die Butter, bezeichnend, in der egel kommen sie jedoch nur in untergeordneten Mengen vor, so ass man als vorzugsweise verbreitete fettbildende Säuren einerseits e festen Säuren: Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, earinsäure, andererseits Oleïnsäure und Leinölsäure, welche ei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, hervorheben kann. ie Consistenz eines Fettes hängt daher von dem Verhältnisse), in welchem die einzelnen Ester gemischt sind; dieses Ver-iltniss ist kein ganz feststehendes, so dass Schmelzpunkt und rstarrungspunct eines und desselben Fettes je nach den Lebens-edingungen der betreffenden Pflanzen oder Thiere wechseln.

Alle Fette, die man in fester Form beobachtet hat, sind ystallisirbar, ebenso die Fettsäuren.

Das specifische Gewicht der Fette ist niedriger, als das des Vassers, doch scheinen wenigstens einige der neutralen Gly-erylester der untern Glieder der eigentlichen Fettsäurereihe was schwerer zu sein. Von den Durchschnittszahlen $0,_{92}$ bis $_{93}$, zwischen welche das specifische Gewicht der meisten Öle ei 0° fällt, entfernen sich erheblich das feinste Mandelöl ($0,_{950}$) nd das Ricinusöl ($0,_{963}$).

Die Fette, wenigstens die den eben hervorgehobenen sechs äuren entsprechenden, sind geruchlos, aber manche flüssige ette besitzen einen bestimmten Geruch. Die zehn niedrigsten lieder der Fettsäurereihe bis einschliesslich der Caprinsäure nd mit Geruch ausgestattet; es ist zu vermuthen, dass auch ren neutralen Glycerylestern ein Geruch nicht ganz abgeht.

Diese *riechenden* Säuren stehen auch dadurch in einem ewissen Gegensatze zu den kohlenstoffreichern Säuren, dass

sie viel leichter destillirbar sind, daher gewöhnlich als im enger
Sinne *flüchtige Fettsäuren* bezeichnet werden. Möglich, das
auch ihre Glycerylester, welche noch wenig gekannt sind, sic
ohne Zersetzung destilliren lassen. Bei den eigentlichen Fette
hingegen ist dieses nicht möglich, sie zerfallen in Säure, Acro
leïn und zahlreiche andere Producte, wenn man sie star
erhitzt.

Die Fette röthen das Lakmuspapier nicht, sofern sie nicl
ranzig geworden sind, wozu die Ester der riechenden Säure
besonders zu neigen scheinen.

Die Fette und Fettsäuren sind nicht mischbar mit Wasse
und wässerigen Flüssigkeiten, wohl aber löslich in Schwefe
kohlenstoff, Benzin, Aether, Chloroform, weniger in absoluter
Alcohol und in der Kälte fast gar nicht in Weingeist von 0,83
sp. G.; eine Ausnahme zeigt jedoch in dieser Hinsicht da
Ricinusöl.

Die fetten Öle nehmen langsam Sauerstoff auf und ver
dicken sich allmählich, indem die meisten sich in steife schmie
rige Massen verwandeln, andere zu einem elastischen Firnis
eintrocknen. Schon von vornherein sind einzelne Öle durc
geringe Beweglichkeit auffallend, wie z. B. das Ricinusöl, ander
dagegen, z. B. das Mandelöl, sehr dünnflüssig. Es fehlt noc
an genauerer Kenntniss über die Vorgänge bei der langsame
Oxydation der Öle, wobei sich trotz der Abgabe von Kohlen
säure eine Gewichtszunahme herausstellt. Olivenöl, welche
monatelang dem Sonnenlichte dargeboten wird, zeigt sich nich
mehr fähig, durch den Einfluss von salpetriger Säure Elaïdi
zu liefern.

Geschichte. Der Vorgang der Verseifung wurde von 181
an durch CHEVREUL aufgeklärt; 1816 stellte er fest, dass di
Fette hierbei ausser dem schon bekannten Glycerin feste Säur
„acide margarique“ und flüssige Säure „acide oléique“ liefern
1817 unterschied er die Delphinsäure (Baldriansäure) als flüch
tige Fettsäure. 1823 fasste CHEVREUL seine Arbeiten zusam
men als „Recherches sur les corps gras d'origine animale“
Zur weitern Kenntniss der Fette trugen dann namentlich HEINT
(1851 bis 1855) und BERTHELOT (1853 bis 1855) viel bei.

§ 57. MANDELÖL. — OLEUM AMYGDALARUM.

Aus den Kernen (Cotyledonen) der süssen Mandeln ge
winnt man durch die Presse gegen 50 pC; durch Auskoche
mit Aether oder Petroleumäther (§ 24) erhält man bis 55 pC. Öl
Bittere Mandeln geben im grossen nicht über 44 pC eine

les, das mit demjenigen der süssen Mandeln übereinstimmt. as Öl der Aprikosenkerne und Pfirsichkerne ist nicht wesenth abweichend und kommt auch unter dem Namen Mandelöl Handel vor.

Das Mandelöl ist dünnflüssig und verdickt sich erst bei ter Kälte von — 10° bis — 20°, wobei aber doch noch der eitaus grösste Theil flüssig bleibt. Das specifische Gewicht eträgt $0{,}_{914}$ bei 22°. Frisches Mandelöl wird bei kurzem chütteln mit gleich viel Salpetersäure von $1{,}_{18}$ spec. Gew. lbst bei 60° nicht gefärbt; altes Mandelöl so wie das Öl der prikosen und Pfirsiche wird dabei roth.

Reibt man 1 Th. Salpetersäure mit 3 Th. Amylum und Th. Mandelöl zusammen und erwärmt die Mischung schwach Wasserbade, so liefert sie nach 2 Tagen eine halbfeste, enig gefärbte Masse von *Elaïdin.*

Das Mandelöl besteht fast ganz aus *Oleïn (Trioleïn)* $H^5 (C^{18} H^{33} O^2)^3$, dem neutralen Glycerinester der Elaïnure, Oleïnsäure oder Ölsäure $C^{18} H^{34} O^2$. Dieser Ester ist och nicht in feste Form gebracht worden; er lässt sich im ftleeren Raum destilliren. Die meisten der bei gewöhnlicher emperatur flüssigen Fette scheinen dieses Oleïn zu enthalten ıd selbst aus dem Talge verschiedensten Ursprunges lässt ch ein allerdings oft geringer flüssig bleibender Antheil abressen oder ausziehen, welcher der Hauptsache nach Oleïn . Jedoch ist der Hauptbestandtheil des Leinöles, Mohnöles ıd vermuthlich noch anderer Öle, der Ester einer andern iure, der Linoleïnsäure (vergl. bei Leinöl).

Nur ein sehr geringer Antheil des Mandelöles ist aus stern der gewöhnlichen Fettsäuren $C^n H^{2n} O^2$ gebildet; mit estimmtheit sind dieselben noch nicht erkannt. Das Mandelöl gnet sich daher am besten zur Gewinnung reiner Ölsäure, zu elchem Zwecke man es verseift, aus der Seife vermittelst verinnter Salzsäure die Ölsäure abscheidet und sie mit frisch gelltem Bleihydroxyd digerirt. Das trockene Bleisalz unterscheidet ch von den entsprechenden Salzen der Fettsäuren $C^n H^{2n} O^2$ ırch seine Löslichkeit in kaltem Aether. Wird die ätherische ösung mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zerlegt, so erilt man Ölsäure; durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes ird sie weiter gereinigt.

Vollkommen rein stellt die Ölsäure in der Kälte weisse adeln dar, welche bei 14° schmelzen und etwas über 0° ieder erstarren; sie röthen mit Weingeist befeuchtetes Lakmusapier nicht. Die Säure zieht begierig Sauerstoff an, färbt sich, eagirt sauer und verliert die Fähigkeit zu krystallisiren, so ass sie selbst tief unter 0° nicht mehr erstarrt. Nur wenig

über 100° erwärmt, bräunt sich die Ölsäure stark und liefert in höherer Temperatur unter andern Produkten auch *Fettsäure (Sebacinsäure)* $C^{10}H^{18}O^4 = C^8H^{16}(COOH)^2$, deren in kochendem Wasser lösliche Krystalle erst bei 126° schmelzen. Mit Kali geschmolzen zerfällt die Ölsäure in Wasserstoff, Essigsäure und Palmitinsäure

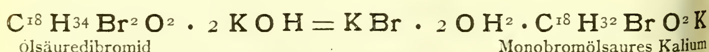


$$C^{18}H^{34}O^2 \cdot 2KOH = 2H \cdot C^2H^3KO^2 \cdot C^{16}H^{31}KO^2$$

Die Ölsäure gehört in die Reihe einbasischer, nach der Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ zusammengesetzter Säuren, von denen folgende genauer untersucht sind:

1) Acrylsäure . . . $C^3H^4O^2$ vergl. bei Glycerin,
2) Crotonsäure . . . $C^4H^6O^2$ vergl. Crotonöl,
3) Angelicasäure . . $C^5H^8O^2$ vergl. § 67
4) Pyroterebinsäure . $C^6H^{10}O^2$ durch Destillation der Terebinsäure $C^7H^{10}O^4$, welche aus Terpenthinöl vermittelst Salpetersäure erhalten wird,
5) Cimicinsäure . . . $C^{15}H^{28}O^2$ in der von Blattwanzen, *Rhaphigaster*, ausgespritzten Flüssigkeit.
6) Hypogaeasäure . . $C^{16}H^{30}O^2$ im Fette der Erdnuss *Arachis hypogaea*, und im Walratöle,
7) Ölsäure . . . . . $C^{18}H^{34}O^2$
8) Döglingsäure . . $C^{19}H^{36}O^2$ im Thrane des Döglingwales, *Balaena rostrata*
9) Erucasäure . . . $C^{22}H^{42}O^2$ im Öle des schwarzen und weissen Senfs und der Traubenkerne.

Durch Schütteln von allmälig zuzusetzendem Brom mit kalt gehaltener Ölsäure erhält man das flüssig bleibende Ölsäuredibromid, welches sich mit wässerigem Kali ohne weiteres verbindet, aber mit alcoholischem Kali Monobromölsäuresalz liefert:



$$C^{18}H^{34}Br^2O^2 \cdot 2KOH = KBr \cdot 2OH^2 \cdot C^{18}H^{32}BrO^2K$$

Ölsäuredibromid — Monobromölsaures Kalium

Wird Monobromölsäure (oder auch das Dibromid) längere

Z t mit alcoholischem Kali auf 100° erhitzt, so entsteht Stea-r säuresalz:



$C^{18}H^{33}BrO^2 \cdot 2KOH = KBr \cdot 2OH^2 \cdot C^{18}H^{31}O^2K$

onobromölsäure — Stearolsaures Kalium

Die *Stearolsäure* $C^{18}H^{32}O^2$ krystallisirt sehr gut, schmilzt b 48° und lässt sich bei 260° destilliren. In ähnlicher Weise k n aus Erucasäure die Behenolsäure $C^{22}H^{40}O^2$ erhalten w den.

Nach kurzer Berührung mit salpetriger Säure NO^2H oder U ersalpetersäure N^2O^4 verwandelt sich das Oleïn ohne Ver-ä erung seiner Zusammensetzung in krystallinisches bei 34° s melzendes *Elaïdin*, welches durch Verseifung in Glycerin u Elaïdinsäure zerlegt wird. Der letztern kommt die Zu-s mensetzung der Ölsäure zu, aber sie krystallisirt leicht, schmilzt b 44°, lässt sich fast ohne Zersetzung destilliren und reagirt in lcoholischer Lösung stark sauer. Elaïdinsäure kann wie d Ölsäure in Stearolsäure übergeführt werden.

Bei der fabrikmässigen Darstellung der Stearinsäure zur A ertigung von Stearinlichtern wird als Nebenprodukt *rohe O äure* erhalten. Das Fett, meist thierischer Talg oder Palmöl, w d mit Kalk verseift, die Seife mittelst verdünnter Schwefel-s re zersetzt und eine aufschwimmende Schicht von Stearin-s re und Ölsäure erhalten, welche in der Kälte so fest wird, d s sich die Ölsäure abpressen lässt. Die nebenbei entstan-d en braunen Verunreinigungen gehen in die Ölsäure über, w che auch ihrerseits durch Oxydation sehr rasch dunkler ge-fä t wird, was jedoch ihre Brauchbarkeit z. B. zur Bereitung v Heftpflaster nicht beeinträchtigt.

Obschon das Oleïn so leicht in Elaïdin übergeführt und d aus die feste Elaïdinsäure gewonnen werden kann, ist letztere n h nicht zur Darstellung von Seife oder von Kerzen benutzt w den.

§ 58. OLIVENÖL. — OLEUM OLIVARUM.

Die Beeren des Ölbaumes *Olea europaea* L. sind anfangs r h an Mannit und arm an fettem Öle. Bei der Reife hin-g en beträgt das Öl bis über $^1/_3$ des Gewichtes der ganzen g ockneten Früchte, während der Mannit nunmehr fehlt. Der di schalige Steinkern der Olive schliesst nur einen sehr kleinen K m ein; das darin enthaltene Öl beträgt weniger als 1 pC d Frucht und kommt daher nicht in Betracht, selbst wenn es v ständig mit ausgepresst würde.

In den Mittelmeerländern beginnt die Reife der Oliven im November, die Früchte werden im Laufe des Winters auf Mühlsteinen zerquetscht, mässig stark ausgepresst und liefern so feinstes, vorzugsweise geniessbares Öl, Jungfernöl. Wenn die Presskuchen mit heissem Wasser angerührt und nochmals gepresst werden, so lässt sich ein weniger feines, etwas mehr gefärbtes, obwohl immer noch als Speiseöl verwendbares Produkt abschöpfen. Schlechtere Früchte oder Rückstände, welche bei langem Liegen in starke Gärung gerathen sind, geben unangenehm riechendes grünes oder bräunliches Öl (Huile fermentée) und noch geringere Sorten (Huile d'enfer, huile tournante; olio lavato) werden mit Wasser aus Pressrückständen ausgekocht. Zum innerlichen Gebrauche dienen nur die feinen Öle, während sich selbst die geringsten Sorten noch sehr wohl zu technischen Zwecken eignen. Die Darstellung des Olivenöles wird überall nur in kleinen Mühlen von einfachster Einrichtung vorgenommen, wo eben Wasser zur Hand ist, um den Reibstein in Bewegung zu setzen.

Frisches feinstes Olivenöl, Provenceröl, ist gelblich mit einem Stich in grünlich, von eigenthümlichem, angenehmem obgleich nur schwachem Geruche. Das Öl der ausgesuchtesten Früchte, unmittelbar nach dem Auspressen gekostet, zeigt einen deutlichen, obwohl schwachen kratzenden Geschmack, welcher sich mit der Zeit mehr entwickelt. Die Ausscheidung flockig-krystallinischen Palmitins beginnt mitunter schon bei 10° und nimmt nach dem Gefrierpunkt hin so zu, dass das Öl erstarrt. Die geringern Sorten verdicken sich früher und vollständiger und pflegen stark ranzig zu sein. Das specifische Gewicht ist bei dem feinen Öle am niedrigsten, nämlich $0{,}_{916}$ bei 17°.

Die feinen Sorten Olivenöl bestehen vorwiegend aus Oleïn, begleitet hauptsächlich von Palmitin. Daneben kommt auch *Arachin*, der Glycerinester der Arachinsäure $C^{20} H^{40} O^{2}$, vor. Stearin scheint dem Olivenöle zu fehlen. In den geringern Sorten sind Palmitin und Arachin reichlicher vorhanden. Die grünliche Farbe verdankt das Olivenöl einer Spur Chlorophyll, welches im Fruchtfleische vorhanden ist; durch wiederholtes Schütteln mit geringen Mengen Eisessig kann dem Öle etwas Cholesterin (§ 56) entzogen werden.

Prüfung. Bei den feinen Sorten wird der Geschmack und Geruch einen erheblichen Zusatz von andern Ölen verrathen. Bleibt derselbe geringer, so kann das Verhalten zu einer abgekühlten Mischung von gleich viel concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure noch Aufschluss gewähren. 1 Theil feinen Olivenöles mit 1 Theil Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit

'heilen des Säuregemisches einen Augenblick geschüttelt, ·t sich in der Ruhe kaum verändert, während manche andere eine grüne oder rothe Zone darbieten. Die Elaïdinprobe 57) ist nicht geeignet, geringere Beimengung trocknender zu verrathen. Es gibt überhaupt kein Mittel, mit Sicher- etwa 10 bis 5 pC fremden Fettes in Olivenöl nachzuweisen, ıentlich nicht in den geringern Sorten; am gerathensten ist es, anerkannt gutes Öl mit einem Muster der zu prüfenden are zu vergleichen.

Die jährlich in Italien und Südfrankreich erzeugte Menge venöl pflegt im Durchschnitte einen Werth von über 160 ionen Mark zu erreichen; es gibt aber sehr viele Fehljahre. weifelhaft finden Zusätze von Sesamöl, Baumwollsamenöl, lnussöl und andern Samenölen in grossem Umfange statt.

Geschichte. Das Olivenöl ist eines der am frühesten ge- uchten Fette des Pflanzenreiches; auf dem Weltmarkte ımen ihm wohl nur die ausschliesslich zu technischen Zwecken ıenden Palmöle, dann Erdnussöl und Sesamöl an Bedeu- g gleich.

§ 59.
SCHWEINESCHMALZ. — ADEPS SUILLUS.

Zum pharmaceutischen Gebrauche dient das in den innern eilen des Schweines, vorzüglich im Netze (omentum), an den pen und den Nieren abgelagerte Fett, welches etwas con- enter ist, als dasjenige der unmittelbar unter der Haut lie- den Speckschicht. Das zerkleinerte Fettgewebe (die Fliessen) d mit Wasser durchgeknetet, in gelinder Wärme geschmol- , vom Gewebe durch Coliren getrennt und während des altens so weit gerührt, dass eine Trennung in einen flüssig benden Antheil (Oleïn) und festes Fett nach völligem Er- en nicht mehr eintritt. In Cincinnati, dem Centralpunkte der ssartigsten Schweinezucht, wird im Gegentheil der flüssige heil, Lard-oil, mehr als die Hälfte betragend, von dem festen te, Lard, gesondert und beide für sich in den Handel ge- cht.

In angedeuteter Weise sorgfältig dargestelltes Schmalz ist ziemlich haltbares Fett ohne besondern Geruch und Ge- mack, etwas unter 30° schmelzend. Es besteht aus Pal- in, Stearin und Oleïn in sehr wechselnden Verhältnissen; das t eines und desselben Thieres ist nicht nur je nach den rpertheilen, sondern auch je nach der Jahreszeit verschieden. ecifisches Gewicht bei 15° durchschnittlich $= 0{,}938$.

Wenn Stückchen von Benzoëharz mit dem Schmalze dige- werden, so wird dessen Haltbarkeit wesentlich erhöht; in

ähnlicher Weise verdankt wohl auch das Cacaofett seine gering
Neigung zum Ranzigwerden dem ihm anhaftenden Aroma.

Prüfung. Schon der Preisverhältnisse wegen eignen sic
wenige Fette als Zusatz zum Schweineschmalz; Stearinsäur
oder Harz würden beim Schütteln des geschmolzenen Fett
mit heissem Weingeist in denselben übergehen und nach de
Erkalten gelöst bleiben. Lakmuspapier würde durch dies
Flüsssigkeit geröthet werden und Wasser darin eine Trübun
hervorrufen.

TALG. — SEBUM.

Das namentlich in der Bauchhöhle des Schafes und de
Rindes vorkommende Fett, *Unschlitt* oder Hammelstalg un
Ochsentalg, wird durch Ausschmelzen von dem Zellgewebe g
trennt und bei fabrikmässiger Arbeit durch Zusatz von 1 p
Schwefelsäure, die man mit Wasser verdünnt, eine vollständ
gere Zerstörung der Gewebereste erreicht. Je besser dies
Reinigung durchgeführt wird, desto grösser ist die Hal
barkeit des Talges. Er besteht in wechselnden Verhältnisse
aus Palmitin, Stearin, geringen Mengen von Glycerylestern de
riechenden Fettsäuren, Oleïn und dem Ester einer zweiten flüs
sigen Fettsäure, welche möglicherweise auch der Ölsäurereih
angehört. Das Baryumsalz dieser noch nicht genauer erkan
ten Säure wird von Aether leichter gelöst als ölsaures Baryum
Im Fette der Ochsen scheint Palmitin vorzuherrschen, im Ham
melstalg das Stearin, doch werden diese Mischungsverhältniss
durch die Ernährungsweise der Thiere sehr beeinflusst. Zur
pharmaceutischen Gebrauche eignet sich am besten der Tal
von ungefähr 47° Schmelzpunkt; derselbe pflegt beim Rinds
talg etwas tiefer zu liegen, als bei dem des Schafes. Der Tal
darf nicht ranzig sein, mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapie
nicht röthen und soll sich bei gewöhnlicher Temperatur, zwa
langsam, im doppelten Gewichte Petroleumbenzin zu einer klare
Flüssigkeit auflösen, aus welcher beim Stehen in verschlosse
nem Gefässe bald Stearin und Palmitin anzuschiessen beginnt

§ 60. CACAOTALG. — OLEUM CACAO.

Die Cotyledonen der Cacaosamen enthalten gegen di
Hälfte ihres Gewichtes eines durchschnittlich bei 30° schmelzen
den Fettes, welches aus den entschälten in der Wärme zerrie
benen Samen warm gepresst und durch Filtration gereinigt wir
Es ist nicht völlig rein weiss, besitzt den Geruch und in gerir
gem Grade auch den Geschmack des Cacaos. Unter dem Han

nr springt es bei 10 bis 15°; in Wasser, dessen specifisches Cwicht durch Weingeistzusatz auf 0,932 gebracht worden, sikt bei 20° das Cacaofett zum Theil unter, zum grössern Teil aber bleibt es darin schwebend, nachdem die Luftblasen beseitigt sind. 5 Th. desselben werden von 100 Th. siedenden absoluten Alcohols gelöst; nach dem Erkalten hält letzterer nr noch 1 Theil zurück. 2 Theile Petroleumbenzin vermgen in der Kälte bei anhaltendem Schütteln 1 Th. Cacaofett aufzunehmen, aber beim Stehen krystallisirt dasselbe bald wieder grossentheils heraus. Die Cacaobutter ist haltbarer, als vle andere Fette, was wohl damit zusammenhängt, dass sie fr von Estern der riechenden Fettsäuren ist. Sie scheint uter anderem Ester der Laurinsäure und einer Säure von sehr hhem Kohlenstoffgehalte ($C^{64} H^{128} O^2$? „*Theobromasäure*") zu ehalten; vermuthlich kommt auch Arachin darin vor. Der in katem Alcohol lösliche Antheil besteht aus Oleïn.

Prüfung. Geruch und Geschmack des Cacaofettes würden durch Zusatz anderer Fette sehr bald beeinträchtigt werdn; die meisten andern Talgarten machen das Cacaofett weicher ud auch wohl leichter. Zusatz von Wachs würde leicht Erhhung des Schmelzpunctes zur Folge haben. Stearinsäure get reichlich in heissen Alcohol über und ertheilt ihm saure Raction.

Geschichte. Die Cacaobutter ist 1695 von HOMBERG in Fris dargestellt und beschrieben und seit 1719 arzneilich gebraucht worden; zuerst, wie es scheint, in Paris.

§ 61. COCOSTALG. — OLEUM COCOIS.

Die Kerne der durch die Küstenländer der Tropen verbeiteten Cocospalme, *Cocos nucifera L.*, auch wohl der südaericanischen *Cocos butyracea L.*, werden entweder an Ort ud Stelle ausgepresst oder, z. B. aus Indien unter dem Namen Copra, nach Europa verschifft und hier erst gepresst. Das Ftt ist weiss, schon bei 15° weich wie Butter, bei 23° bis 30° flssig, in frischem Zustande von schwachem angenehmen Gerche. Bei etwas längerer Aufbewahrung wird die Cocosbutter sr leicht ranzig, so dass sie gewöhnlich freie Fettsäuren ehält.

Sie besteht vorwiegend aus *Laurostearin*, dem Glycerylester dr *Laurinsäure*, begleitet von Estern der Palmitinsäure, Myrtinsäure und Caprinsäure. In geringer Menge finden sich drin auch von den leichter flüchtigen riechenden Fetttsäuren Caprylsäure, bei 234° siedend, und Capronsäure (aus Cocostalg)

wenige Grade über 200° siedend. Neben diesen Gliedern d
Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren, oder vielmehr ihren Gly
rinestern, kommt Oleïn im Cocosfette nicht vor; es ist, wie
scheint, hier vertreten durch die bei gewöhnlicher Temperat
schon flüssigen oder doch sehr weichen Glycerinester der d
letztgenannten Säuren, wenn nicht durch diese selbst. Capro
säure aus Cocostalg ist unter 0° noch flüssig, Caprylsäu
schmilzt bei 15°, Caprinsäure bei 27°.

Unter dem Namen *Palmöl* wird nicht der Cocostalg, so
dern das weiche, angenehm aromatisch riechende Fett d
Frucht und des Samenkernes von *Elaeis guineensis* JACQU
verstanden. Es enthält neben den Glycerinestern auch fr
Palmitinsäure und Ölsäure und freies Glycerin. Der gelbrö
liche Farbstoff des Palmöles wird durch Erhitzung des letzte
auf 200° zerstört.

Geschichte. Cocosnüsse gelangten unter dem Namen Nuc
indicae schon im Mittelalter nach Europa; Cocosfettt wurde
vorigen Jahrhundert bereits in deutschen Apotheken gehalte
Die Einfuhr des Palmöles von der afrikanischen Westküste na
Europa hat 1807 begonnen und nimmt, besonders vom Nige
Delta und von Zanzibar aus, von Jahr zu Jahr grössern U
fang an. An Ort und Stelle wird vorzugsweise nur das Fruc
fleisch verarbeitet, die Kerne erst in Europa.

§ 62. JAPANTALG. — JAPANESISCHES WACHS.

Der japanische Wachsbaum, *Rhus succedanea L*, de
Vogelbeerbaume nicht unähnlich, wächst in Menge, zum Th
als Einfriedigung der Felder gezogen, an Gebirgshängen v
Kiusiu, der grossen Südinsel Japans, wo er Hadschi-moki heis
Seine harte Beere wird bei der Reife zerschlagen, das fettreic
grünliche Fruchtfleisch zerquetscht, ausgekocht und warm g
presst. Das ausgeschmolzene bläulich grüne Wachs reinigt m
mit schwacher Lauge, worauf es an der Sonne gebleicht, noc
mals mit Wasser umgeschmolzen und dadurch endlich pulver
erhalten wird. Zuletzt giesst man es in Gefässe oder Rahmen, u
kreisrunde planconvexe, etwas gerippte Kuchen von 12 c
Durchmesser oder jetzt gewöhnlicher ziegelsteinförmige Tafe
zu gewinnen. Die Beeren liefern 14 pC Wachs und könn
jahrelang aufbewahrt werden. Von *Rhus chinensis* MILLE
scheint in China ein gleicher Talg gewonnen zu werden.

Das Japanwachs ist hart, unter dem Hammer leicht spri
gend, innen weiss, aussen gelblich, doch weiss bestäubt, in dü
nen Splittern mit Weingeist befeuchtet unter dem Microsco
deutlich krystallinisch. Es besitzt einen schwächeren, wenig

genehmen Geruch als das Bienenwachs, schmilzt bei 52° bis °, erstarrt bei ruhigem Stehen sehr langsam und nimmt nur mählich wieder die frühere Festigkeit an. Sp. G. $0,_{97}$ bis $_{98}$; durch Aetzlauge wird es schon im Wasserbade vollstän- g und rasch verseift und selbst durch gesättigte Sodalösung ler Boraxlösung, womit man es während einiger Stunden im asserbade unter Umrühren erwärmt, schon in eine gallert- tige Masse verwandelt, welche an Wasser ziemlich viel Seife gibt. Wenn man die Gallerte mit warmem Wasser verdünnt id nach dem Erkalten auf das Filtrum bringt, so trübt sich is Filtrat auf Zusatz von Säuren sehr stark.

Das Japanwachs ist richtiger als Talg zu bezeichnen, da aus Palmitin - Glycerinester, Tripalmitin $C^3 H^5 (C^{16} H^{31} O^2)^3$ steht. Künstlich dargestelltes Tripalmitin schmolz bei 60° id erstarrte wieder bei 45°.

Der Japantalg war schon zu SLOANE's Zeit, Anfangs des VII. Jahrhunderts, in England bekannt, wird aber dort erst it 1859, allerdings jetzt in grosser Menge, eingeführt.

Chinesisches Wachs, Pe-la, wird durch die Thätigkeit des *ccus Pe-la* WESTWOOD abgesondert; man hängt die Eier die- r Schildlaus, welche z. B. in Yünnan, der Südprovinz Chinas, nen bedeutenden Handelsartikel bilden, an die jungen Triebe n *Fraxinus chinensis* ROXBURGH, welche nach dem Aus- hlüpfen des Insectes bald ganz von dem schneeweissen Wachse ngehüllt werden. Es sieht dem Walrat ähnlich, schmilzt bei 2° und lässt sich durch Schmelzen mit Kali, nicht auf nassem ege, zerlegen in Cerotinalcohol (Cerotin) $C^{27} H^{56} O$ und Cero- nsäure $C^{27} H^{54} O^2$. Glycerinester sind nicht vorhanden; der erotinalcohol ist einsäuerig, sein Cerotinester, welcher eben in em Pela-Wachse vorliegt, daher $= \left.\begin{matrix} C^{27} H^{53} O \\ C^{27} H^{55} \end{matrix}\right\} O$

Cerotinalcohol und Cerotinsäure krystallisiren gut und benso das Ceroten $C^{27} H^{54}$, welches durch Erhitzen des erstern rhalten wird. Mit einem Gemenge von Kalk und Kali erhitzt, erwandelt sich das chinesische Wachs ganz in Cerotinsäure. m europäischen Handel erscheint dieses Wachs nur ganz aus- ahmsweise.

§ 63. LEBERTHRAN. OLEUM JECORIS ASELLI.

Unter den durch sehr grosse fette Lebern ausgezeichneten ischen liefert hauptsächlich der *Dorsch* (Torsk in Scandina- ien, Dorse englisch) den officinellen Thran. Dieser Fisch, ler als *Gadus Callarias L.* zu einer eigenen Art erhoben wor-

den war, ist die jugendliche, nicht wesentlich verschiedene Fo
von *Gadus Morrhua L*, dem Kabliau, dessen Thran gleichw
thig ist, aber jetzt weniger gewonnen wird, wahrscheinlich, v
es sich besser lohnt, diesen bedeutend grössern Fisch getro
net, als Stockfisch, in den Handel zu bringen.

Der Dorsch bewohnt in ungeheurer Zahl gesellschaft
die Tiefen der nordischen Meere und besucht zur Laichzeit,
er am fettesten ist, alle andern Fische verdrängend, die Küs
Er erscheint im Januar und Februar bei Bergen und Aales
in Romsdalen (63° N. Br.), im März mehr an den Lofotenins
(67 bis 69°), in der ersten Hälfte des April hauptsächlich
den Küsten Finnmarkens, 70°. In diesen Strichen werden
jener kurzen Zeit 20 bis 40 Millionen Fische gefangen.

Centralpunct des Geschäftes ist Bergen, von wo jähr
50 000 bis 70 000 Fässer Thran, Tonnen zu ungefähr 100
verschifft werden. Hamburg führt jährlich 60 000 bis 80
Tonnen Fischthran ein. Eben so viel, wenn nicht mehr,
trägt die Ausfuhr von New-Foundland, wohin sich die Dors
schwärme im April nach dem Laichen wenden; doch sch
an der Bank von New-Foundland der Cabliau, Cod-fish
Engländer, Morue der Franzosen, vorzuherrschen.

Zur Gewinnung des vorzüglichsten Thranes dienen
hellen, vollen und runden Lebern, welche gut abgewasch
zerquetscht und so frisch als möglich in doppelwandigen
fässen vermittelst Wasserdampf auf etwa 50° erwärmt werd
Nachdem der blassgelbliche *„hellblanke“*, klare Thran abgef
sen ist, erhält man durch stufenweise Erhöhung der Tempera
Umrühren und Pressen etwas dunklere, *braunblanke*, zul
trübe, dunkelbraune, übelriechende und scharf ranzige
Noch geringere, fast schwarze Sorten gehen aus der Verarb
tung der dunkeln, nicht gesund entwickelten ungereinig
Lebern hervor, besonders, wenn sie nicht frisch verwendet, s
dern fauliger Gährung überlassen und über freiem Feuer a
gebraten werden. Die Beschaffenheit des Thranes wird fer
auch beeinflusst durch die Herbeiziehung anderer Fische.
Grösse der Lebern wechselt von Jahr zu Jahr so bedeute
dass zur Gewinnung einer Tonne Thran im günstigsten F
250 Stück derselben hinreichen, oft aber bis 560 Stück er
derlich sind.

Der norwegische Handel bietet demgemäss 4 Sorten Fis
thran dar, von denen nur die beiden ersten zu medicinisch
Gebrauche genommen werden, während die übrigen, selbst
unansehnlichsten, besonders in der Sämischgerberei und
Fabrication der Schmierseifen nützliche Verwendung finden.

Der beste Thran wird durch Absitzenlassen weiter geklärt ıd von einem Theile seines Palmitins und Stearins durch Aus-ystallisiren in der Kälte befreit. Es versteht sich, dass durch elindes Pressen frischer gesunder Lebern auch ohne Erwär-ung ein eben so guter Thran erlangt werden kann.

Eigenschaften, *Zuzammensetzung.* Vorwiegende Bestand-eile des officinellen Thranes sind Oleïn (ungefähr 70 pC) und almitin (über 25 pC) nebst etwas Stearin, so dass sein spe-fisches Gewicht sich nicht über $0,_{926}$ bei 17° C. zu erheben ıd er sich bei 0° noch nicht zu trüben pflegt. In ranzig ge-ordenem Thrane machen sich auch flüchtige Fettsäuren, be-nders Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure bemerklich; die ıtsprechenden Glycerinester betragen, namentlich in den hell-elblichen Sorten, nur Bruchtheile eines Procentes. In der bei andelöl angegebenen Art behandelt, geht der Thran auffallen-erweise nicht in Elaïdin über.

Eine geringe Menge freier Säuren scheint auch in sorg-ltig bereitetem frischem Thrane vorzukommen; er reagirt hwach sauer und tritt an weingeistiges Ammoniak, womit man n sorgfältig beinahe neutralisirt, vorzüglich Oleïnsäure, Pal-itinsäure und Stearinsäure ab.

Wird 1 Tropfen Leberthran in 20 Tr. Schwefelkohlen-off gelöst und mit 1 Tr. concentrirter Schwefelsäure geschüt-lt, so färbt sich das ganze Gemisch, aber nur sehr vorüber-ehend schön violett, was man auf Rechnung von Gallenstoffen ı schreiben geneigt sein könnte. Dass dergleichen im Thran irklich vorhanden sind, wie man früher allgemein glaubte, ist cht erwiesen und namentlich gibt weder Cholesterin noch alle (d. h. Ochsengalle) jene Färbung unter gleichen Um-änden.

Im Fischthran kommen ferner, in Form einer organischen erbindung, einige wenige Zehntausendstel Jod vor; um das-lbe nachzuweisen, muss der Thran mit Natron verseift, die eife verkohlt und mit absolutem Alcohol ausgezogen werden, odurch man Jodnatrium in Lösung erhält. In noch geringe-er Menge enthält der Thran auch Chlor, Brom und Phosphor.

Unterwirft man den Thran bei der Verseifung gleichzeitig er Destillation, so gehen Ammoniak und Spuren von Tri-ethylamin über.

Gadinsäure und *Gaduin*, welche als Bestandtheile des hranes aufgeführt werden, sind zweifelhafte Körper.

Prüfung. Geruch und Geschmack der besten Sorten des eberthranes sind so eigenthümlich, dass schon dadurch Fäl-chungen sehr erschwert werden, auch sind die meisten dazu

etwa geeigneten Öle theurer als der Thran. Der Nach kleinerer Mengen von Leinöl oder Rüböl würde allerdings r mit Sicherheit zu leisten sein. Stark saurer Thran ist zu werfen.

Geschichte. Die Namen Asellus und Callarias kom schon bei PLINIUS vor. Leberthran stand in den Küstenlän des Nordens vermuthlich seit sehr langer Zeit als Heilm besonders gegen Rheumatismus, im Ansehen. Die wissensc liche Medicin scheint ihn 1782 zuerst in England beachte haben. In Deutschland wurde er durch Dr. SCHENK in Si seit 1822 eingeführt und kam erst seit 1841 in England d J. H. BENNETT in allgemeine Aufnahme; man gebrauchte zuerst nur Thran aus New-Foundland. Dr. KOPP und theker HOPFER DE L'ORME, beide in Hanau, erkannten den Jodgehalt des Leberthranes.

§ 64.

MUSCATBUTTER. OLEUM MYRISTICAE s. NUCISTA

Die Samenkerne der *Myristica fragrans* HOUTTUYN sogenannten Muscatnüsse, geben durch Pressung ungefähr 2 Fett, welches sich bei 45° verflüssigt. Es wird auf den Ba inseln aus den bei der Ernte der Muscatnüsse abfallenden verkäuflichen Kernen in einiger Menge dargestellt und in r eckigen Tafeln, in Palmblätter oder Pisangblätter eingeschla in den Handel gebracht. Diese Waare unterscheidet sich von der im pharmaceutischen Laboratorium aus besten Nü zu gewinnenden Muscatbutter.

Sie ist rothbraun, besitzt den Geruch und Geschmack Muscatnuss und besteht aus Glycerinestern der Myristinsäure vermuthlich der Palmitinsäure und Ölsäure; Myristinsäure-E *Myristin*, für sich bei 31° schmelzend, scheint nicht vorzu schen. Myristinsäure $C^{14}H^{28}O^{2}$, in der Muscatbutter z aufgefunden, kommt auch in manchen andern Fetten vor, in Leinöl, Mohnöl, Cocostalg, in der Kuhbutter, im Wal

Das Aroma der Muscatbutter ist durch darin aufgel ätherisches Öl (siehe bei Macisöl) bedingt, welches bis beträgt; der braune Farbstoff löst sich zum Theil in Petrol benzin, besser in Weingeist. Die letztere Auflösung wird d einen Tropfen Eisenchlorid kaum etwas dunkler braun ge durch Ammoniak nicht verändert. In der Masse des Fette der Farbstoff nicht gleichmässig vertheilt, daher das gefle Aussehen der Muscatbutter.

Die Kerne von *Myristica fatua* HOUTT, die langen Mu nüsse, liefern ein gleiches Fett.

Prüfung. Manche fremde Stoffe, mit denen der Muscat-utter nachgeholfen werden könnte, lassen sich durch das icroscop erkennen, bleiben beim Auflösen derselben in 4 Th. ther oder in 2 Th. Schwefelkohlenstoff oder Benzin zurück nd verrathen sich durch weingeistiges Eisenchlorid oder mmoniak, wodurch das reine Muscatfett nicht verändert wird.

Geschichte. Muscatbutter wurde im XVII. Jahrhundert in en deutschen Apotheken dargestellt. Die Myristinsäure ist 841 von PLAYFAIR in LIEBIG's Laboratorium entdeckt worden.

LORBEERÖL. — OLEUM LAURI.

Die Früchte des *Laurus nobilis L* bestehen aus einer innen, zerbrechlichen, doch nicht aufspringenden Steinschale nd zwei grossen Samenlappen. Die erstere enthält Chloro-hyll, Gerbstoff, Harz, ätherisches Öl, die Samenlappen dagegen mylum, 30 pC Fett und etwas Laurin.

Das durch Pressen der erwärmten Früchte in ziemlicher lenge vom Garda-See, aus Griechenland, sowie von Creta den Handel gebrachte Öl ist grün, körnig, von weicher albenconsistenz und stark aromatischem Geruche; es ist ein emenge der genannten Stoffe, Amylum ausgenommen. Haupt-estandtheil ist der Ester der *Laurinsäure*, Laurostearinsäure, as *Laurostearin*, $C^3 H^5 (C^{12} H^{23} O^2)^3$, welches bei 45° schmilzt. ie Laurinsäure lässt sich auch noch aus manchen andern etten erhalten; ob das Lorbeerfett auch Oleïn enthält, ist icht erwiesen.

Das in nur sehr geringer Menge (ungefähr $^1/_3$ pC) daraus u destillirende ätherische Öl dreht links und entspricht der ormel $C^{10} H^{16}$; mit demselben geht aber leicht etwas Laurin-äure über, welche beim Kochen mit Wasser leicht zu ver-üchtigen ist. Dieses Öl enthält nicht (wie bisweilen behauptet ird) Eugenol.

Das *Laurin* $C^{22} H^{30} O^3$, höchstens 1 pC des rohen Fettes etragend, kann demselben, nachdem das Chlorophyll durch leichen zerstört ist, oder besser den entschälten Samenkernen, ermittelst kochenden Weingeistes entzogen werden; es scheint ur Classe der Stearoptene zu gehören.

Das Lorbeeröl dient im höchsten Norden, z. B. den Lappen nd Samojeden, als Genussmittel.

Prüfung. Statt des echten Lorbeeröles trifft man bis-eilen künstlich gefärbtes Fett, welchem meist das richtige Aroma bgeht. Die Färbung kann wohl vermittelst Chlorophyll äuschend nachgeahmt werden; wird dazu aber Curcuma und

Indigo genommen, so ist der Nachweis leicht möglich. löst das Fett in Chloroform, wobei Indigo und Curcurma zur bleiben, filtrirt ab, verdünnt mit Weingeist und destillirt Chloroform unter weiterem Zusatz von Weingeist ab. N einigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Laurostearir und eine schön gelbe fluorescirende Lösung von Curcu bleibt zurück. Lässt man sie auf Filtrirpapier trocknen, wel mit Borsäurelösung getränkt und getrocknet war, so nimmt Papier schön rothe Farbe an und wird beim Besprengen Schwefelammonium oder Ammoniak vorübergehend blau violett. Sollte gleichzeitig Chlorophyll vorhanden sein, würde es durch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure zu vom Laurostearin abgegossenen Flüssigkeit soweit entf werden, dass die Curcuminreaction nicht verhindert wird.

Geschichte. Das Lorbeeröl wurde schon im Alterth doch nur äusserlich, angewendet, wie z. B. DIOSCORIDES führlich erzählt.

Die Laurinsäure ist 1842 in LIEBIG'S Laboratorium THEODOR FRIED. MARSSON, nachmals Apotheker in Wolg entdeckt worden. Das 1842 von BONASTRE wahrgenomm Laurin wurde 1853 von DELFFS analysirt.

§ 65. LEINÖL — OLEUM LINI.

Der Leinsamen enthält gegen 30 pC Öl; bei der Darstel im grossen werden je nach der Beschaffenheit des in mehr Sorten vorkommenden Samens 20 bis 26 pC gepresst. grössten Mengen Leinöl liefert England, vorzüglich Hull.

Kalt gepresstes frisches Leinöl ist heller, obwohl nicht niessbar, doch von milderem Geschmacke und geringerem ruche, als in der Wärme gewonnenes, welches unangen riecht und scharf schmeckt. Das specifische Gewicht Leinöles $= 0{,}_{94}$ bei 15°, ist etwas höher als das der mei fetten Öle; es bleibt noch bei — 20° flüssig. In dü Schicht ausgebreitet verwandelt sich das Leinöl in wen Wochen unter Vermehrung seines Gewichtes bis um 12 (obwohl dabei das Glyceein zerstört wird) doch ohne bung, in eine klare elastische klebende Masse, *Lino* $C^{32} H^{54} O^{11}$ (?), welches sich, sehr im Gegensatze zum urspr lichen Öle, nicht mehr in Äther, Benzin, Petroleumäther, Schwe kohlenstoff löst, sondern nur in warmem Eisessig und längerer Zeit zum Theil daraus krystallisirt.

Nur wenige Öle zeigen jene Erscheinung in gleich ho Grade; sie werden als *trocknende Öle* unterschieden. Di

ehören neben Leinöl vorzüglich noch das Mohnöl, Walnussöl, anföl; im höchsten Grade jedoch, selbst weit mehr als beim Leinöl, t diese rasche Verdickungsfähigkeit ausgeprägt bei dem Öle des ung-Baumes, *Aleurites cordata* MÜLLER ARG. (Elaeococca verruosa JUSSIEU), einer Euphorbiacee Chinas und Japans. Sonnenumenöl von (Helianthus annuus) Traubenkernöl und andre ocknen weit langsamer. und unvollständiger als Leinöl; Riciıssöl, Sesamöl, Fischthran, so wenig und so langsam, dass sie ch als Uebergangsstufe zu den *nicht trocknenden Ölen*, z. B. ım Mandelöl, Olivenöl, Baumwollsamenöl, Erdnussöl (Arachis ypogaea), darstellen. Das Trocknen der Öle wird sehr beıhleunigt und vervollständigt, wenn sie mit Bleioxyd angerieben er Luft dargeboten werden; das Leinöl wird in dieser Weise ı grössten Masstabe zu Anstrichen verwendet.

Ungefähr 80 pC des Leinöles bestehen aus dem neutralen lycerinester der Linoleïnsäure, dem *Linoleïn* $C^3 H^5 (C^{16}H^{25} O^2)^3$, er Rest aus Oleïn, Palmitin und Myristin. In Berührung mit ılpetriger Säure oder Untersalpetersäure verdickt es sich zwar was, geht aber nicht in Elaïdin über (§ 57). Mit Schwefelohlenstoff verdünnt und mit Schwefelsäure geschüttelt (wie eberthran p. 185), nimmt das Leinöl nicht schön violette, sonern nur braune Farbe an.

Wenn das Leinöl mit Natron verseift und die durch wiederoltes Aussalzen gereinigte Seife in viel Wasser gelöst durch hlorcalcium zersetzt wird, so erhält man linoleïnsaures Calcium, elches man presst, trocknet und in ätherischer Lösung mit alzsäure zerlegt, um *Linoleïnsäure* abzuscheiden. Sie stellt ıch dem Abdunsten des Äthers ein wenig gefärbtes, dünnıssiges, selbst bei — 18° nicht erstarrendes Öl vor. Ihre usammensetzung $C^{16} H^{26} O^2$ entspricht der allgemeinen Formel $^n H^{2n-6} O^2$, von welcher keine andere Säure bekannt ist. ie reagirt sauer, wird durch salpetrige Säure oder Unterılpetersäure nicht fest und gibt bei der trockenen Destillation cht Sebacinsäure (p. 176). Linoleïnsäure nimmt begierig Saueroff auf; wird ihr Bleisalz in Äther gelöst in dünner Schicht er Verdunstung überlassen, wieder mit Alcohol übergossen ıd mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich farblose ige *Oxylinoleïnsäure*, Linoxysäure, $C^{16} H^{26} O^5$ (?) ab, welche ei 100° besonders bei Gegenwart von Alkalien blutroth wird. ür sich der Luft ausgesetzte Oxylinoleïnsäure geht in Linoxyn ber; auch durch Erhitzen des Leinöles beinahe bis zur Entindung erhält man eine zähflüssige, klebende, zu Buchdruckerchwärze dienende, bei längerer Erhitzung dem Linoxyn ähnliche lasse.

Heisses Leinöl vermag Spuren von Bleioxyd, Zinko
Manganoxyd, borsaurem oder essigsaurem Manganoxydul
zunehmen und wird dadurch zu noch schnellerem Troc
befähigt. Derartiges *gekochtes Leinöl*, *Leinölfirniss*, dient
den verschiedensten Farben, namentlich mit Bleiweiss und Z
oxyd angerieben, als Grundlage der Anstrichfarben.

Der bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Was
bade in Leinöl unlösliche Schwefel löst sich bei stärkerer
wärmung allmählich, zuletzt allerdings unter einiger Entwi
lung von Schwefelwasserstoff, bis zu 25 pC darin auf und
det eine braunrothe, nach dem Erkalten sehr zähe, elastis
in Terpenthinöl lösliche Masse. Auflösungen von Schwefe
Leinöl waren in der Pharmacie des XVII. Jahrhunderts
Balsamum sulfuris bekannt.

Das entsprechende *Oleum Lini sulfuratum* der Phar
copöen wird dargestellt durch allmäliges Eintragen von 1
Schwefelblumen in 6 Th. Leinöl, welches nicht höher er
wird, als zur Auflösung eben nöthig ist. Hierbei erleidet
Mischung einen Gewichtsverlust von nur 3 bis 4 pC und
dickflüssige Präparat ist noch in Terpenthinöl löslich.

Wird Leinöl sehr vorsichtig mit nach und nach beizufü
dem Schwefel der Destillation unterworfen, so lässt sich
farbloses, bei 71° siedendes Öl, *Odmyl*, ($C^8H^{18}S^2$ oder
leicht $C^4H^{10}S$ — Butylmercaptan?) erhalten. Seine weingeis
Lösung gibt mit weingeistigem Sublimat einen krystallisirb
Niederschlag.

Geschichte. Die trocknenden Öle mit Einschluss des
cinusöles, vorzugsweise aber wohl das Leinöl, wurden anfa
nachweislich z. B. im IV. Jahrhundert unserer Zeitrechnung,
Bindemittel für die Malerei geschickt gemacht, indem man
der Sonne aussetzte. Vom X. Jahrhundert an kochte man
Öl vermittelst Kalk und Bleiweiss zu Firniss, oder löste d
Sandarak, Fichtenharz oder Mastix auf, um es zu verdicke

MOHNÖL. — OLEUM PAPAVERIS.

Die Mohnsamen enthalten bis 50 pC Öl, welches beson
in Nordfrankreich in grosser Menge gepresst wird. Es
blass gelb, von mildem Geschmacke und sehr wohl geniess
Das specifische Gewicht, höchstens $0,_{924}$ bei mittlerer Te
ratur, bleibt unter dem des Leinöles.

Mohnöl trocknet ebenso gut wie das Leinöl und s
demselben auch in chemischer Hinsicht sehr nahe. Doch
hält das Mohnöl ausserdem etwas Laurostearin (p. 187).
sich erhitzt verdickt es sich noch leichter als das Leinöl, d

lpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht fest. ohnöl gibt eine feste, Leinöl eine weiche Natronseife.

§ 66. RICINUSÖL. — OLEUM RICINI.

Die Ricinussamen liefern gegen 3/4 ihres Gewichtes sehr eicher Kerne, woraus ungefähr 50 pC Öl gepresst werden onnen. Die grösste Menge wird in Bengalen dargestellt und ber Calcutta verschifft; indische Samen werden auch in Ameca, England und Italien verarbeitet; Italien selbst erzeugt benfalls etwas Samen.

Aus reinen Kernen in der Kälte gepresstes frisches Öl ist hr blass gelblich und schmeckt nur schwach kratzend. Das l des Grosshandels ist meist deutlich, obwohl schwach gelbch, sehr dickflüssig, von besonderem Geruche und Geschmacke, cht sauer; sein specifisches Gewicht = $0{,}962$ bei 21°, ist weit her als das irgend eines andern der auf dem Weltmarkte scheinenden fetten Öle.

In der Kälte trübt sich das Ricinusöl durch Abscheidung ystallinischer, sich nicht leicht absetzender Flocken, aber erst i etwa — 18° erstarrt es butterartig. Dünne Schichten des les trocknen langsam ein.

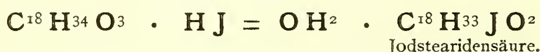
Dem Ricinusöle kommt je nach der Sorte mehr oder weger starkes Rotationsvermögen zu; es ist von allen Ölen urch vollkommene Mischbarkeit mit Eisessig und absolutem lcohol abweichend. Bei 25° mischt es sich sogar ohne Trüıng mit dem doppelten Gewichte Weingeist von $0{,}838$ sp. G. urch salpetrige Säure und Untersalpetersäure wird es langsam nicht leicht krystallisirendem *Ricinelaïdin* verdickt.

Das Ricinusöl besteht aus dem neutralen Glycerinester der icinolsäure, dem *Ricinoleïn* $C^3 H^5 (C^{18} H^{33} O^3)^3$, dessen feste orm das gleich zusammengesetzte Ricinelaïdin darstellt. Das icinoleïn ist von geringen Mengen der entsprechenden Verndungen gewöhnlicher Fettsäuren, wie es scheint ausschliessch der Palmitinsäure und Stearinsäure, begleitet. Letztere ystallisiren bei — 10° aus dem mit 1/3 Weingeist verdünnten igen Gemische der aus Ricinusölseife vermittelst Salzsäure zuscheidenden Fettsäuren heraus. Die abgegossen Ricinolure wird an Bleioxyd gebunden, das Salz getrocknet, mit ether ausgezogen und durch Schwefelwasserstoff oder Salzure zerlegt. Weitere Reinigung beruht auf der Darstellung es Ammoniaksalzes, aus dessen wässeriger Lösung man rinolsaures Baryum fällt, die ersten Antheile desselben beseitigt, as rein weisse Salz sammelt, wiederholt aus Alcohol umystallisirt und endlich mit Salzsäure zerlegt.

Rascher kommt man zum Ziele, wenn man das Ricir mit Natron verseift und 100 Theile der ausgesalzten und sc gepressten Seife in 600 Theilen Wasser aufgelöst mit 5 Th Chlorcalcium, gelöst in 20 Theilen Wasser, fällt. Der Nie schlag, grösstentheils aus den Calciumsalzen der Säuren stehend, welche die Ricinusölsäure begleiten, wird beseitigt das Filtrat vollständig mit Chlorcalciumlösung gefällt. Da erhaltene ricinölsaure Calcium wird nach wiederholtem krystallisiren aus heissem Weingeist mit verdünnter Salzs zersetzt und die Ricinolsäure vermittelst Aether aufgenom welcher sie beinahe farblos liefert.

Die *Ricinolsäure* $C^{18}H^{34}O^3$, ein dickflüssiges unte körnig erstarrendes Öl von $0{,}_{94}$ sp. G. bei 15°, röthet Lak schmeckt sehr scharf und anhaltend kratzend und wirkt führend. Sie ist in freiem Zustande sowohl als in ihren bindungen weit beständiger als die ihr vielleicht nahe steh muthmassliche Crotonolsäure. Die Öle der Samen einiger derer mit Croton Tiglium und mit Ricinus zunächst verwar Euphorbiaceen scheinen ebenfalls Ricinolsäure zu enthalten

Trägt man unter Umschütteln in ein auf dem Wasserl zu erwärmendes Gemisch von Ricinolsäure mit Wasser mählich Phosphor und Jod ein, so wirkt der hierbei entsteh Jodwasserstoff auf die Säure und bildet Jodstearidensäure:



$$C^{18}H^{34}O^3 \cdot HJ = OH^2 \cdot C^{18}H^{33}JO^2$$

Jodstearidensäure.

Wird diese letztere, bräunlich gefärbte, ölige Säure Zink und Salzsäure gekocht, so nimmt sie 3 H auf und in Stearinsäure über.

In Berührung mit salpetriger Säure verwandelt sich Ricinolsäure ohne Aenderung der Zusammensetzung in *Ri elaïdinsäure*, welche sich ebenso gut durch Verseifung Ricinelaïdins erhalten lässt. Sie krystallisirt sehr schö Nadelbüscheln, die bei 50° schmelzen und stark sauer reag

Es ist zu vermuthen, dass die Crotonolsäure mit der cinolsäure homolog, also nach der Formel $C^n H^{2n-2} O$ sammengesetzt sei. Der letztern entsprechen auch die Con vulinolsäure $C^{13}H^{24}O^3$ und die Jalapinolsäure (Orizabinolsä $C^{16}H^{30}O^3$, Abkömmlinge des Jalapenharzes und des Oriz harzes.

Erhitzt man Ricinusöl in dem am besten vermittelst Wasserluftpumpe herzustellenden luftverdünnten Raume, so g ungefähr 40 pC desselben über, während der Rückstand nach Erkalten blasig erstarrt. In der Vorlage findet sich unter dünnen wässerigen Schicht eine ölige Flüssigkeit, nahezu

Hälfte bestehend aus *Heptylaldehyd (Oenanthol)* $C^7H^{14}O$, velches durch Rectification im luftverdünnten Raume gereiigt wird.

Es ist dünnflüssig, von $0_{,827}$ sp. G. bei 17°, bei 154° siedend, von icht eben unangenehmem Geruche. Mit den Bisulfiten der Alalimetalle tritt es zu krystallisirenden Verbindungen zusammen nd wird durch Salpetersäure zu *Oenanthylsäure* $C^7H^{14}O^2$, iner der Heptylsäuren, oxydirt. Eine geringe Menge derselben eht schon bei der Destillation des Ricinusöles selbst mit dem Aldehyd über; wie auch bei Einwirkung von Salpetersäure der Chromsäure auf Ricinusöl (oder Paraffin) Oenanthylsäure ebildet wird. Sie ist ein schwach riechendes Öl von $0_{,934}$ p. G., das erst bei — 10° krystallisirt.

Neutrales ricinolsaures Natrium liefert bei vorsichtiger Eritzung vorzüglich Oenanthol; bei Ueberschuss von Natron und ascher Destillation geht nur wenig Oenanthol und Heptyllcohol $C^7H^{16}O$ über und als Hauptproducte entstehen unter Vasserstoffentwickelung secundärer *Octylalcohol* (Hexylmethylarbinol) $C^6H^{13}.CHOH.CH^3$ und Sebacinsäure (§ 57):

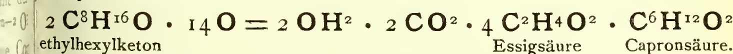


$$C^{18}H^{34}O^3 \cdot 2NaOH = 2H \cdot C^8H^{18}O \cdot C^{10}H^{16}Na^2O^4$$

Ricinolsäure — Octylalcohol — Sebacinsaures Natrium.

Die Ricinusölseife wird nur so lange in einem eisernen Gefässe erhitzt, als sich Octylalcohol entwickelt; wenn man ierauf die Masse sogleich in Wasser schüttet, die Lösung erärmt und mit Salzsäure zersetzt, so krystallisirt beim Erkalten ebacinsäure.

Der *Octylalcohol* riecht eigenthümlich aromatisch, so dass ein Auftreten zur Nachweisung von Ricinusöl benutzt werden ann. Er ist ölig, von $0_{,823}$ sp. G. bei 23° und siedet bei 81°. Durch Chromsäure vorsichtig oxydirt, liefert er Methylexylketon $CO\begin{cases}CH^3\\C^6H^{13}\end{cases}$, bei energischer Einwirkung weiterhin er Hauptsache nach Essigsäure und Hexylsäure (*Capronäure*):



$$2C^8H^{16}O \cdot 14O = 2OH^2 \cdot 2CO^2 \cdot 4C^2H^4O^2 \cdot C^6H^{12}O^2$$

ethylhexylketon — Essigsäure — Capronsäure.

Die *Sebacinsäure*, Sebacylsäure oder Fettsäure $C^{10}H^{18}O^4$ der $C^8H^{16}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, bildet bei 128° schmelzende sublimirare Krystallblätter, die sich reichlich in kochendem, wenig in altem Wasser, leicht in Weingeist lösen und stark sauer reairen. Die Jalapenharze und ihre Abkömmlinge liefern beim Kochen mit Salpetersäure neben Oxalsäure *Ipomsäure*, welche nit Sebacinsäure identisch zu sein scheint.

Die Sebacinsäure gehört in die homologe Reihe von der Formel $C^n H^{2n-2} O^4$, woraus folgende Glieder bekannt sinc

$C^2 H^2 O^4$	Oxalsäure,	
$C^3 H^4 O^4$	Malonsäure, unter anderem durch Digestion der Aepfelsäure mit Kaliumdichromat zu gewinnen,	
$C^4 H^6 O^4$	Bernsteinsäure, vergl. § 47.	
$C^5 H^8 O^4$	Brenzweinsäure, vergl. p. 152.	
$C^6 H^{10} O^4$	Adipinsäure	durch Oxydation der Fette, auch des Ricinusöles selbst, mit Salpetersäure entstehend,
$C^7 H^{12} O^4$	Pimelinsäure	
$C^8 H^{14} O^4$	Korksäure (Suberinsäure)	
$C^9 H^{16} O^4$	Azelaïnsäure	
$C^{10} H^{18} O^4$	Sebacinsäure,	
$C^{11} H^{20} O^4$	Brassylsäure, künstlich aus Erucasäure (p. 176).	
$C^{17} H^{32} O^4$	Roccellasäure, in den Farbflechten vorkommenc	

Alle diese Säuren sind zweibasisch und mit Ausnahme der ersten und letzten, sowie der Bernsteinsäure, nicht in der Natur vorhanden.

Prüfung. Das Ricinusöl verträgt ansehnliche Zusätze anderer Öle, ohne seine Mischbarkeit mit Eisessig oder Weingeist einzubüssen. Bei beträchtlicheren Mengen jedoch entstehen nicht mehr klare Mischungen mit dem doppelten Gewichte Weingeist von $0{,}838$ sp. G. bei 25°, auch wird das specifische Gewicht herabgedrückt. Auf Sesamöl wird es nach p. 6 geprüft.

Geschichte. Der Ricinusbaum war unter dem Namen Kiki und Kroton im griechischen Alterthum wohl bekannt und das Öl medicinisch verwendet. Im XVI. Jahrhundert wurde es in Europa gelegentlich zu Einreibungen benutzt (Oleum kikinum, Oleum de Cherua), aber als Purgans erst zu Ende des vorigen Jahrhunderts herbeigezogen und beträchtliche Einfuhren aus Indien nach England begannen nicht vor 1813.

§ 67. CROTONÖL. — OLEUM TIGLII, OLEUM CROTONIS

Die entschälten Samenkerne von *Croton Tiglium L.*, etwa 68 pC betragend, enthalten 50 bis 60 pC Öl, welches vermittelst Äther oder Schwefelkohlenstoff nahezu vollständig gewonnen wird. Durch die Presse erhält man die Hälfte weniger; in jedem Falle ist das Öl dunkelbraun, dickflüssig, von eigenthümlichem Geruche, äusserst kratzendem Geschmacke und saurer Reaction. Es dreht die Polarisationsebene nach links, wenigstens nach der Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff.

urch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht rdickt und löst sich nicht erheblich in Eisessig. Je nach der arstellungsweise und dem Alter des Öles ist es mehr oder eniger in Weingeist löslich. Auf der Haut ruft das Crotonöl ntzündung hervor und entfernt sich auch durch seine äusserst ftig drastische Wirkung von den geniessbaren Ölen.

Das Crotonöl enthält Glycerinester mehrerer Glieder der wöhnlichen Fettsäurereihe, namentlich auch der Ameisensäure, ssigsäure, Isobuttersäure, Baldriansäure und der bei gewöhnher Temperatur festen Säuren, begleitet von Ölsäure und icht flüchtigen Säuren der Ölsäurereihe (oder ihren Estern?). ermuthlich kommt ferner der Glycerinester einer besonderen iure, der *Crotonolsäure*, im Crotonöle vor. Zum Theil sind ese Säuren schon in freiem Zustande vorhanden.

Ferner lässt sich aus dem Öle eine zweite eigenthümliche, iure, *Tiglinsäure* $C^5 H^8 O^2$, isomer mit Angelicasäure (§ 57). winnen. In sehr geringer Menge kommt auch Cholesterin 56) darin vor. Eine Säure von der Formel $C^4 H^6 O^2$, welche s Crotonsäure bezeichnet worden war, ist in dem Öle eben wenig vorhanden als Angelicasäure. Auch die Existenz des *rotonols*, welchem die hautröthenden Wirkungen zugeschrien wurden, hat sich nicht bestätigt.

Wenn Crotonöl mit Weingeist von $0{,}877$ spec. Gew. (68 ewichtsprocenten Alcohol) geschüttelt und mit soviel weingeistim Ammoniak versetzt wird, dass das Gemenge noch sehr hwach sauer reagirt, so bildet sich in der Ruhe eine obere are Schicht A, worin Ammoniaksalze der gewöhnlichen Fettuern, der Oleïnsäure und der muthmasslichen *Crotonolsäure* löst sind.

Die klar abgehobene mit etwas Wasser verdünnte Schicht ird mit Chlorbaryumlösung gefällt, der Niederschlag getrocknet id mit Äther ausgezogen, von welchem nur die Baryumsalze r Oleïnsäure und der Crotonolsäure aufgenommen werden. an zersetzt letztere vermittelst Salzsäure, bindet die mit Äther eggenommenen Säuren, nachdem der Äther abdestillirt und irch Weingeist ersetzt ist, an Ammoniak und fällt portioneneise mit Chlorbaryum. In den ersten Antheilen des Niederhlages ist vorzugsweise oleïnsaures Baryum, in den letzten is Salz der „Crotonolsäure“ enthalten. Letztere wird verittelst verdünnter Salzsäure frei gemacht, wieder an Amoniak gebunden und die Salzlösung portionenweise noch ehrmals mit Chlorbaryum gefällt. Zuletzt wird eine ölige äure erhalten, welcher in freiem Zustande die hautentzündende id die drastische Wirkung des Crotonöles entschieden zukommen;

ihre Ester hingegen sind unwirksam. Diese Crotonolsä konnte ihrer grossen Veränderlichkeit wegen noch nicht ana sirt werden. Namentlich wird sie auch sogar durch wai weingeistige Aetzlauge sehr dunkel gefärbt. Dabei entwicl sich ein durchdringender, sehr beständiger Wanzengeruch die etwas verdünnte Flüssigkeit zeigt sehr auffallende Fl rescenz, welche an dem unveränderten Öle selbst auch scl wahrgenommen werden kann.

Durch Schmelzung mit Kali wird die Crotonolsäure in Säuregemenge gespalten, in welchem Sebacinsäure zu feh scheint; Ricinolsäure liefert dieselbe bei gleicher Behandlu

Der bei dem obigen Verfahren nach dem Abgiessen weingeistigen Schicht A zurückbleibende Antheil B des C tonöles, nochmals bis zur völligen Neutralisation mit et weingeistigem Ammoniak geschüttelt, schmeckt nicht scharf besitzt nicht mehr die hautröthende, sondern nur noch die führende Wirkung. Wird jedoch B mit einer unzureichen Menge weingeistiger Ätzlauge gelinde gekocht und der s dunkle Seifenschleim mit Schwefelsäure zersetzt, so erweist s die in Freiheit gesetzte Crotonolsäure (welche bei weitem ni vollständig in A enthalten war) wieder nach jenen beiden Ri tungen hin wirksam. Bei anhaltendem Kochen mit der La wird sie aber in harzartige unwirksame Producte zersetzt.

Die im freien Zustande vorhandene Crotonolsäure wäre h nach der Körper, welcher die Eigenartigkeit des Croton bedingt. In der Kälte setzt besonders das mit Lösungsmit ausgezogene Öl reichlich Stearin und andere feste Glyce ester ab; ein flüssig bleibendes, das heisst, das gepresste muss mit Rücksicht auf die Crotonölsäure vorgezo werden.

Die *Tiglinsäure* bleibt in der schwarzen Unterlauge, w Crotonöl mit starker wässriger Natronlauge gekocht und Seife durch einen *grossen Überschuss* von Kochsalz besei wird. Die Flüssigkeit unterwirft man mit Schwefelsäure schw übersättigt der Destillation, neutralisirt das Destillat mit S und zersetzt die Salzmasse mit Schwefelsäure. Die a schwimmende braune Schicht liefert bei der Rectification zu Essigsäure, Buttersäure und vorzüglich Baldriansäure, d zwischen 190° und 205° Tiglinsäure, welche in der K krystallisirt, bei 65° schmilzt und bei 198°,5 siedet. (gelicasäure schmilzt bei 45° und siedet bei 190°.) Tig säure riecht gewürzhaft und schmeckt sauer; ihr Baryums krystallisirt leicht aus Wasser. Tiglinsäure ist als Metl crotonsäure aufzufassen und lässt sich auch künstlich d stellen.

Die *Prüfung* eines Öles von so verwickelter Mischung ist cht befriedigend durchzuführen, so dass es sich sehr empfiehlt, selbst zu pressen; im Hinblicke auf die heftigen Wirkungen es Öles ist hierbei Vorsicht geboten.

Geschichte. Das Öl der schon im XVII. Jahrhundert in eutschland gebrauchten Tigliumsamen ist erst 1821, zuerst in ngland, zu medicinischer Verwendung gelangt und wurde anngs, häufig verfälscht, aus Indien eingeführt.

§ 68. SEIFE.

Die in § 56 erwähnte Reihe homologer Fettsäuren von er allgemeinen Formel $C^n H^{2n} O^2$ oder $C^m H^{2m+1} COOH$ at bis jetzt folgende Glieder aufzuweisen, abgesehen von den omeren Säuren, welche bei den unter 4 bis 8 genannten äuren schon bekannt und für die höhern möglich sind:

ı) Ameisensäure	$C H^2 O^2$	riechende, flüchtige Fettsäuren,
2) Essigsäure	$C^2 H^4 O^2$	
3) Propionsäure	$C^3 H^6 O^2$	
4) Buttersäure	$C^4 H^8 O^2$	
5) Baldriansäure	$C^5 H^{10} O^2$	
6) Capronsäure	$C^6 H^{12} O^2$	
7) Oenanthsäure	$C^7 H^{14} O^2$	
8) Caprylsäure	$C^8 H^{16} O^2$	
9) Pelargonsäure	$C^9 H^{18} O^2$	
) Caprinsäure	$C^{10} H^{20} O^2$	
. . . .		
ı) Laurinsäure	$C^{12} H^{24} O^2$	eigentlich seifenbildende, nicht riechende Säuren, unter 40° fest,
. . . .		
2) Myristinsäure	$C^{14} H^{28} O^2$	
. . . .		
3) Palmitinsäure	$C^{16} H^{32} O^2$	
4) Margarinsäure	$C^{17} H^{34} O^2$	
5) Stearinsäure	$C^{18} H^{36} O^2$	
. . . .		
) Arachinsäure	$C^{20} H^{40} O^2$	weniger verbreitete feste seifenbildende Säuren,
. . . .		
7) Behensäure	$C^{22} H^{44} O^2$	
. . . .		
8) Hyänasäure	$C^{25} H^{50} O^2$	
. . . .		
9) Cerotinsäure	$C^{27} H^{54} O^2$	Wachssäuren.
. . . .		
) Melissinsäure	$C^{30} H^{60} O^2$	

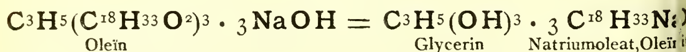
Eine zweite Reihe fetter Säuren, die der Acrylsäure, s § 57 erwähnt worden; auch die vereinzelt dastehende In oleïnsäure und die Ricinolsäure, sowie die Ricinelaïdinsäure kn nen Seifen liefern.

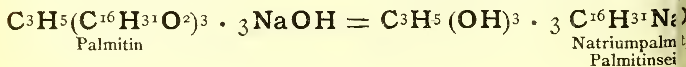
In den Fetten der Pflanzen und der Thiere kommen zl reiche Säuren jener beiden Reihen vor; aus der Acrylsäure reihe die 4 letztgenannten, aus der Reihe der gewöhnlic Fettsäuren vorzüglich die meisten der von 4 bis 16 aufgezähl Die Natriumsalze und Kaliumsalze dieser Säuren beider Rei werden unter dem Namen Seife verstanden, hauptsächlich a sind es die Salze der Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsä Laurinsäure und Oleïnsäure, welche die Seifen darstellen. verschiedenen Wachsarten werden zur Bereitung der Se nicht herbeigezogen, weil sie durch wässerige Alkalien n leicht genug angegriffen werden und das Wachs überha besser andern Zwecken dient.

Die allgemeinen Eigenschaften der Salze der eben her gehobenen beschränkten Anzahl Fettsäuren, welche man „*Seifensäuren*" bezeichnen kann, sind so sehr übereinstimm dass die Auswahl der Säuren, welche in die Zusammensetz der Seifen einzugehen haben, weniger in Betracht kom Doch liefern die kohlenstoffreicheren Säuren festere Seifen die niedrigern Glieder derselben Reihe, die Ölsäure hinge gibt sehr weiche Seifen. Von grösstem Einflusse aber ist Natur der Basis. Hier zeigt das Natrium in hohem Grade Neigung, härtere, leichter krystallisirende Salze zu bilden das Kalium. Die Natriumseifen sind durchweg fester und tr nen an der Luft aus; die Kaliumseifen, besonders das ölsa Kalium, sind schmierig und ziehen Wasser an. Jedoch die Natriumsalze, so gut sie für sich aus Alcohol krystallisi in den Seifen keineswegs auskrystallisirt vorhanden.

Die Darstellung der Natronseifen wird häufig mit Destillation des Glycerins (§ 40) verbunden oder sofort mittelst Natronlauge durchgeführt, so dass die Glycerine in Fettsäure und Alcohol zerlegt, Natriumsalze, d. h. Seife, Glycerin liefern.

Ein z. B. aus Oleïn und Palmitin bestehendes Fett un liegt folgenden Reactionen:





Das Moleculargewicht des Palmitins ist 806, das des palmitinsauren Natriums = 278; 806 Th. Palmitin liefern 3 × 278 = 834 Th. Seife oder 100 Th. Palmitin geben $103_{,4}$ Seife. Aus 884 Oleïn entstehen 912 Seife, oder aus 100 Theilen $103_{,1}$.

Die Natronseifen sind ausgezeichnet durch das Vermögen, sehr grosse Mengen Wasser, zwar nicht etwa als Krystallwasser aufzunehmen, aber doch so einzulagern, dass sie trotzdem eine gewisse Festigkeit behalten; Seifen mit 60 pC Wasser sind sehr gewöhnlich und der Seifensieder versteht es sogar, aus 100 Th. Fett bis 300 Th. Seife zu gewinnen.

Geschichte. Die Wahrnehmung, dass der mit Fett gekochten Aschenlauge ähnliche Eigenschaften zukommen, wie den Abkochungen gewisser saponinhaltiger Pflanzen mochte wohl schon in sehr alter Zeit zur Herstellung von Seife geführt haben. Der früheste Berichterstatter, PLINIUS, schreibt diese Erfindung den Galliern zu; dass die in Bibelübersetzungen genannte Seife wirklich dieses Präparat betreffe, ist nicht zu erweisen. PLINIUS hingegen erwähnt, dass Seife am besten aus Buchenasche und Bockstalg bereitet werde und dass bei den Germanen harte und flüssige Seife (letztere vielleicht Kaliseife?) im Gebrauche sei. Im II. Jahrhundert nach Chr. wird von GALENUS bestätigt, dass die Seife, vorzüglich deutsche, zum Reinigen diene. Doch hat Pompeji den Beweis geliefert, dass die Seifensiederei auch von den Römern betrieben wurde. Im Mittelalter war dieser, wie so mancher andere Zweig chemischer Industrie, besonders in Venedig einheimisch.

Auch die Bereitung des Bleipflasters und des Bleiweisspflasters war schon im Alterthum sehr wohl bekannt.

§ 69. MEDICINISCHE SEIFE. — SAPO MEDICATUS.

Die zum innerlichen Gebrauche bestimmte officinelle Seife ist eine trockene Natronseife, welche aus Olivenöl dargestellt wird. Für dieses lässt sich nicht ein genaues Moleculargewicht angeben; es darf angenommen werden, dass es im Durchschnitte aus 2 Th. Oleïn und 1 Th. fester Fette, hauptsächlich Palmitin bestehe. Das Moleculargewicht des Oleïns ist 884, das des Palmitins 806. $2 \times 884 + 806 = 2574$, wonach für Olivenöl $\frac{2574}{3} = 858$ gesetzt werden mag. Na O H = 40 und da zur Verseifung eines Glycerinesters immer 3 Mol. Basis erforderlich sind, so müssen $3 \times 40 = 120$ Th. Na O H genommen werden. Von officineller Lauge mit 31 pC Na O H sind daher 387 Th. erforderlich. Da 858 : 387 = 100 : 45, so

bedürfen, nach obiger Auseinandersetzung, 100 Th. Olive
45 Th. Lauge.

Sollte aber in dem Öle das Palmitin oder Fette mit no
niedrigerem Moleculargewichte vorherrschen, so würden 45 T
Lauge nicht genügen. Schon deshalb ist es räthlich, me
Natron anzuwenden; ein Ueberschuss daran wird ohnehin
Verseifung sehr wesentlich beschleunigen. Daher schre
die Praxis mit Recht 60 Th. Lauge auf 100 Th. Olive
vor. Unter beständigem Rühren geht im Wasserbade, o
noch rascher auf freiem Feuer die Seifenbildung vor sich, de
Beendigung leicht am Verschwinden der Öltropfen und der
härtung der erkalteten Masse erkannt wird. Lässt man die
30 bis 40 Th. Wasser verdünnte Lauge über freiem Fe
kochen und giesst nach und nach das Öl zu, so geht der P
cess am besten von Statten.

Die Auflösungen vieler Salze sind unfähig Seife aufzun
men, was zur Abscheidung der Seifen benutzt wird. Löst m
die aus den obigen Quantitäten Lauge und Öl erhaltene S
in 300 Wasser auf und setzt eine Auflösung von 25 The
Kochsalz in 75 Wasser zu, so erhebt sich die Seife b
Kochen als zusammenhängende, nach dem Erkalten feste Schi
sie ist „ausgesalzen". Aus der Kochsalzlösung können C
cium und Magnesium zuvor nöthigenfalls durch etwas Soda e
fernt werden.

Die Seife wird abgehoben, durch wiederholtes Waschen
wenig destillirtem Wasser und Pressen von Unterlauge bef
und durch Erwärmen mit 60 Th. Wasser so weit verflüss
dass sie in Formen ausgegossen werden kann. Nach dem
kalten wird sie in Stücke geschnitten, welche man austrock
und pulvert.

Wären in dem zur Verseifung gewonnenen Öle auch Es
der nicht Seife bildenden Fettsäuren, also namentlich de
ersten aus der (§ 68) genannten Reihe, vorhanden gewes
so würden sich nunmehr in der Unterlauge ihre leicht löslic
Natriumsalze neben Glycerin vorfinden.

Die medicinische Seife ist ein weisses, geruchloses Pul
das sich in Weingeist und in heissem Wasser ohne Rückst
löst. Hängt man ein Stück Seife in kaltes Wasser, so e
steht allerdings eine klare Lösung, aber ein grosser Theil ble
hartnäckig ungelöst und bildet mit mehr Wasser nur eine tr
Flüssigkeit, indem das neutrale Alkalisalz in einen leicht l
lichen natronreichern und einen wegen überschüssiger Sä
unlöslichen Antheil zerlegt wird. Stearinsaures Kalium wird z.
durch 5000 Wasser in ungelöstes saures Stearat und fre
Kali verwandelt.

Prüfung. Eine eingehendere Prüfung der Seife überhaupt kann zunächst die Vollständigkeit der Verseifung betreffen. Unverseiftes Fett würde von Wasser nicht aufgelöst werden, sondern mit der Seifenlösung eine trübe Flüssigkeit bilden. Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Aether lösen dagegen unverseiftes Fett auf, nicht aber die Seife. Zweitens kommt der Wassergehalt in Betracht, der indessen schon durch die mit Recht zu fordernde Pulverform der Seife auf ein geringes Mass beschränkt ist. Ueber die Menge der vorhandenen Seife gibt die Abscheidung und Wägung der Fettsäuren Aufschluss, wenn man den Versuch gleichzeitig mit einer vorschriftsmässigen Seife ausführt. Die zum Zwecke der Wägung wünschbare Festigkeit lässt sich den Fettsäuren geben, wenn man sie mit einer gewogenen Menge Paraffin zusammenschmilzt.

Seifenlösung gibt mit Quecksilberchloridlösung einen nicht gefärbten Niederschlag von fettsaurem Quecksilberoxyd, enthält aber die Seife freies Alkali oder Carbonat, so werden braune Quecksilberoxychloride oder gelbes Oxyd gefällt. Calomelpulver, welches auf befeuchtete Seife gestreut wird, färbt sich schwarz, wenn in der Seife überschüssiges Alkali oder Carbonat zurückgeblieben ist.

Wenn die Seife in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden sind, so muss die filtrirte Flüssigkeit farblos sein und keine andern Basen als Natron enthalten; in der medicinischen Seife darf auch Glycerin nicht vorkommen.

Fichtenharz und Colophonium geben mit Natron und Kali Salze der Abietinsäure oder Pimarsäure, welche mit Seife gemischt als *Harzseifen* in den Handel kommen. Werden aus einer solchen Waare die Säuren abgeschieden und getrocknet, so lässt sich die Harzsäure mit Eisessig ausziehen, worin die Fette und Fettsäuren fast gar nicht löslich sind. Auch in erwärmtem, verdünntem Weingeist von nur 60 Gewichtsprocenten löst sich die Harzsäure reichlicher als die Fettsäuren. Der Schmelzpunct der Harzsäure (Abietsäure) liegt bei ungefähr 1[illegible]0°, d. h. über 60° höher als irgend eine der hier in Betracht zu ziehenden Fettsäuren. Ferner wäre zu erinnern, dass die Abietinsäure z. B. mit Rotationsvermögen ausgestattet ist, die Fettsäuren aber nicht, und endlich, dass die Magnesiumsalze der Harzsäuren in Weingeist löslich sind, weit weniger oder gar nicht aber die der Fettsäuren. Man hat also das Gemenge der Säuren beider Classen in Weingeist aufzulösen und kochend mit weingeistigem Chlormagnesium unter Zusatz von etwas Ammoniak zu versetzen; die Salze der Fettsäuren werden nieder-

fallen und diejenigen der Harzsäuren nach dem Erkalten in lösung bleiben.

§ 70.

ÖLSEIFE. — SAPO OLEACEUS.

Da die Pharmacopöen diese Seife auch als Sapo *hisp cus* und Sapo *venetus* bezeichnen, so ist darunter Oli ölseife zu verstehen. Sie muss hart, weiss, ohne ranzigen ruch sein, an der Luft nicht feucht werden und in Wasser Weingeist löslich sein, im wesentlichen also mit der medi schen Seife übereinstimmen. Sie wird sich von derselbe sofern unterscheiden, als sowohl in den ölerzeugenden Län selbst, wie auch im Norden, nicht feine Olivenölsorten zur fal mässigen Verseifung genommen werden, sondern geringere Oleïn ärmere, was aber allen practischen Zwecken eben so entspricht, da die Leistung der Oleïnsäure-Salze und der Palm dieselbe ist.

Die Darstellung dieser Seifen geschieht aber heutzu nicht mehr mit der Sorgfalt, wie sie für die medicinische erforderlich ist. Eine zum „Kern" gesottene, d. h. mit K salz abgeschiedene Seife, *Kernseife*, pflegt nicht mehr darge zu werden, sondern man lässt die Mischung mit sehr schwa Lauge oder mit Wasser sieden, bis sie sich damit zu nach dem Erkalten mehr oder weniger erhärtenden Masse einigt. Diese *geschliffene Seife* wird aber weiterhin noch gewöhnlich ersetzt durch die *gefüllte Seife*. Man führt näı das Aussalzen nicht ganz durch, so dass sich die Lauge unvollständig von der Seife scheidet und letztere nach Erkalten, obwohl sie mehr oder weniger fest wird, bedeut Mengen Wasser, bis zum doppelten ihres eigentlichen Gewic zurückhält. Das Cocosnussöl besitzt im höchsten Grade wasserbindende Kraft. Gute Kernseife enthält bis 80 pC säuren und ungefähr 10 pC Wasser, geschliffene Seife oft 50 pC Säuren bei 40 pC Wasser.

Wo also ein Interesse zu genauerer Prüfung dieser vorliegt, müssten besonders der Wassergehalt und die M der Fettsäuren verglichen werden.

In früheren Zeiten war die *venetianische Seife* mit R berühmt; seit langem jedoch pflegt unter diesem Namen geringe, oft sogar kreidehaltige Waare vorzukommen.

HAUSSEIFE. — SAPO DOMESTICUS.

Die an Oleïn reichen Oele liefern eine weniger harte tronseife als die hauptsächlich aus Palmitin und Stearin

itete; ihre Lösung in 8 Th. heissen Weingeistes wird beim rkalten eine nicht ganz weiche, durchscheinende Masse bilden, is bei einer aus Oleïn bereiteten Seife bei weitem weniger r Fall ist.

Derartige weingeistige, gallertige, etwas opalescirende eifenlösungen sind unter dem Namen *Opodeldok* oder *Lini-entum saponatum* officinell. Da manche Natriumsalze der ettsäuren gut krystallisiren, so schiessen dergleichen nicht lten im Opodeldok sternförmig an.

Ausser den in § 69 für die Prüfung der Seife hervorgeho-nen Gesichtspuncten könnte hier höchstens noch untersucht erden, ob Talgseife und nicht Oelseife vorliege. Beide geben i der in § 57 angedeuteten Behandlung ölsaures Blei an den ether ab, die erstere aber sehr viel weniger; um über die enge ein Urtheil zu gewinnen, müssten gleichzeitig Gegen-rsuche angestellt werden.

§ 71. KALISEIFE. — SAPO KALINUS.

Die den Natronseifen entsprechenden Kaliverbindungen, esonders die aus Oleïn oder oleïnreichen Fetten dargestellten, eben auch bei vollständiger Austrocknung nicht harte, luft-eständige Massen, sondern nur *„Schmierseifen"*, und nament-ch ist dieses der Fall bei den unreinen Präparaten, welche var den medicinischen und technischen Anforderungen voll-ommen genügen.

Ihre Darstellung wird so ausgeführt, dass Kalilauge mit em Fette zu einem gleichmässigen Seifenleime von entsprechen-er Consistenz gekocht wird, welcher ausser den Kalisalzen er Fettsäuren überschüssiges caustisches oder kohlensaures lkali nebst Glycerin enthält, sofern nicht nur rohe Ölsäure erarbeitet wurde.

Von Aussalzen kann nicht die Rede sein, indem Kochsalz nd oleïnsaures oder palmitinsaures Kalium ihre Basen aus-uschen würden.

Zur Darstellung der Schmierseife nahm man früher das urch Chlorophyll grün gefärbte Hanföl und erhielt ein grünes roduct, *Sapo viridis;* als geringe Thransorten herbeigezogen urden, fiel die Schmierseife sehr dunkelbraun und übelriechend is und wurde, bisweilen auch noch durch gerbsaures Eisen efärbt, als *Sapo niger* bezeichnet. Jetzt werden sehr häufig ohe Ölsäure, Leinöl, Baumwollsamenöl, Rüböl oder verschieden-

artige Fettrückstände dazu verwendet und eine mehr braung
durchsichtige, nicht eigentlich übelriechende Waare erhalten.
geringer Theil der zur Verseifung benöthigten Kalilauge pflegt a
durch das billigere Aetznatron ersetzt zu werden, wodurch
Fabrikant ausserdem den Vortheil erlangt, der Seife noch
grosse Mengen Wasser einverleiben zu können. Eine deran
gemischte Kali - Natron - Seife vermag über 50 pC Wasse
binden, ohne die richtige Consistenz zu verlieren.

Die Eigenschaften der Kaliseife dürfen daher bis zu ei
gewissen Grade allerdings ohne Schaden schwanken; sie w
seln aber thatsächlich innerhalb ausserordentlich weiter Gren
Dazu kommt noch, dass ihr oft mancherlei Zusätze gege
werden, wie z. B. unverseifte Fette, Harz, Stärkemehl, Was
glas, mit Kalk neutralisirte Indigolösung, um die gelbe Fa
in grün umzuwandeln.

Die Pharmacopöen müssten eine Vorschrift zur Darstel
dieser Seife geben, da sie sich so leicht bereiten lässt. Je
falls wären für die Prüfung bestimmte Grenzzahlen aufzuste
Gute Schmierseife muss sich beispielsweise in 5 Theile war
Wassers ziemlich klar lösen und darf beim Erwärmen mit
Theilen Weingeist nicht über 2 pC Rückstand hinterlas
Dampft man unter Umrühren eine kleine Menge Schmiers
welche die mittlere Beschaffenheit der Waare genau dars
mit einer gewogenen Menge Bimsteinpulver im Wasserbade
bis sich keine weitere Gewichtsabnahme mehr zeigt, so
der Rückstand mindestens 55 pC betragen; er darf an Schw
kohlenstoff nicht unverseiftes Fett oder Harz abgeben.
genauesten Massstab zur Vergleichung gibt die Wägung
Fettsäuren; man löst 10 bis 15 g der Seife im doppelten
wichte warmen Weingeistes (0,830 spec. Gew.) auf, filtrirt
Wasserglas, Kieselsäure, Stärkemehl und andern etwaigen
sätzen ab und verdünnt mit warmem Wasser, wodurch un
seiftes Fett und Harz abgeschieden werden. Hierauf ver
man den Alcohol und zersetzt die Seife vermittelst Salzsä
Die in Freiheit gesetzten Fettsäuren schwimmen meist nach
Erkalten als ölige Schicht an der Oberfläche; wenn man
angemessene gewogene Menge Paraffin zugibt und wieder
wärmt, so vereinigt sich letzteres mit den Säuren zu einem
dem Erkalten festen Kuchen, welcher bequem gewogen wer
kann. Die Fettsäuren betragen in tadelloser Schmierseife
bis 45 pC.

Um auch auf Harz zu prüfen, schüttelt man in der K
das durch Salzsäure abgeschiedene Gemenge von Fettsäu
und Harzsäuren wiederholt mit kleinen Mengen Petroleumä
(Siedepunkt 50° bis 60°), so lange derselbe noch Fettsäure

…nmt. Die ungelöst zurückbleibenden Harzsäuren werden ge-…ocknet und gewogen.

Bei einem Gehalte von 4 pC Harzsäure kann die Schmier-…ife von sehr guter Beschaffenheit sein; sie verträgt selbst 6…C. Bei einer mit Wasserglas und Stärke verfälschten …aare kann der Harzzusatz noch höher getrieben werden, so …ss die Seife 10 pC Harzsäure liefert.

Freies Alkali wird bestimmt, indem man die Seife mit …nem, weder Calcium noch Magnesium enthaltenden Chlor-…rium aussalzt, mit gesättigter Kochsalzlösung abwascht und …der gesammten Flüssigkeit das caustische Alkali und Carbonat …irt.

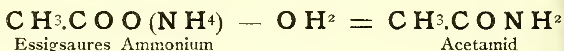
Von wesentlichem Interesse ist auch die Bestimmung des …trongehaltes. Zu diesem Zwecke zersetzt man die Lösung … Seife in 5 Th. warmen Wassers mit etwas überschüssiger …einsäure, kocht auf, nimmt nach dem Erkalten die Fettsäure-…hicht weg, spült sie ab und versetzt die auf 3 Th. einge-…npfte Flüssigkeit mit gleichviel absolutem Alcohol. Nach …iger Ruhe findet sich das Kali als Bitartrat auskrystallisirt …d das Natron in der Flüssigkeit. Bei richtiger Beschaffen-…t der Seife müsste letztere beim Abdampfen und Glühen des …ckstandes keinen erheblichen Rückstand hinterlassen. Wenn …eselsäure in der Seife vorhanden ist, so muss letztere mit …dünnter Salzsäure zur Trockne abgedampft werden, worauf …n den Rückstand mit Wasser auszieht, das Filtrat wenn …hig durch Baryt von Schwefelsäure befreit, eindampft und … Salzmasse glüht. In derselben wird nach den Regeln … analytischen Chemie das Chlornatrium aufgesucht und be-…nmt. Der Gehalt an Natriumoxyd kann in einer richtig be-…haffenen Schmierseife 2 bis 3 pC nicht übersteigen; verwendet … Fabrikant mehr Natronlauge, so zeigt sich die Waare in … Kälte schon so sehr krystallinisch, dass sie nicht mehr als …hmierseife gelten kann.

Geschichte. Die Schmierseife findet seit 1830 ausgedehnte …wendung gegen Krätze.

§ 72. LINIMENT.

Das Ammoniak wird von den Fettsäuren im allgemeinen …ht fest gebunden, namentlich verlieren die Ammoniaksalze … Seifensäuren (§ 68) an der Luft schon Ammoniak und noch …chter beim Kochen ihrer Auflösungen. Es kann daher von …nmoniakseife nicht die Rede sein, obwohl das Ammoniak so-…ich auf fette Öle einwirkt, ohne sie jedoch vollkommen zu …legen.

Es besitzt nämlich wie die Kalilauge und Natronlauge Vermögen, selbst in kleiner Menge schon das Öl zu emulgi Derartige Gemenge von Ammoniak und Öl heissen *Ammon Linimente;* z. B. 4 Th. Olivenöl mit 1 Th. Ammoniak. Nach nach bildet sich etwas Ammoniaksalz und das Gemenge merklich dickflüssiger. Die Ammoniaksalze mancher organis Säuren sind geneigt, unter Abgabe von Wasser in die beständigern Amide überzugehen. So liefert das essigs Ammoniak bei der Destillation Acetamid:



$$CH^3.COO(NH^4) - OH^2 = CH^3.CONH^2$$

Essigsaures Ammonium — Acetamid

Die Amidbildung findet auch statt bei längerem Zusamn stehen von Ammoniak und fettem Öle; mit weingeisti Ammoniak liefern die Öle rascher und reichlicher die Ar der entsprechenden Säuren.

Das officinelle Ammoniakliniment ist fein milchartig theiltes, emulgirtes Öl; nach einigem Stehen enthält es Ammoniaksalze und Amide.

Leinöl und Mohnöl geben bei gleichen Verhältnissen et dickere Linimente; zu sehr verdickte Präparate werden d Weingeist dünner gemacht.

Die Emulgirung der Öle wird auch durch Kalilauge Natronlauge herbeigeführt, wenn sie so verdünnt sind, dass nicht sofort verseifend einwirken; Kalkwasser enthält immer so wenig Kalk, dass es ohne weiteres sehr wohl zu Öl-I menten benutzt werden kann. Alle diese alkalischen Öl-E sionen trennen sich nach längerer Zeit wieder, indem sich trübe Ölschicht an die Oberfläche erhebt, welche allmä wieder klar wird.

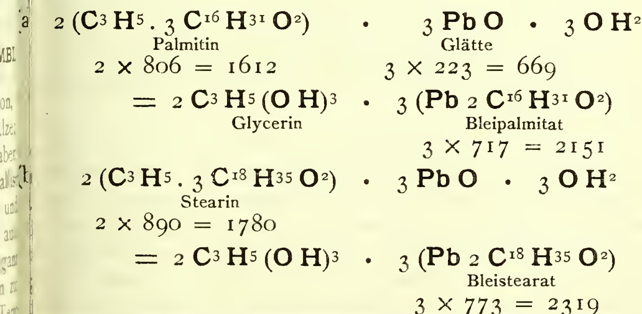
§ 73. BLEIPFLASTER. — EMPLASTRUM PLUMBI.

Die Seifensäuren (§ 68) bilden mit Kali, Natron, zum Theil mit Ammoniak lösliche krystallisirbare Salze; jenigen der Erdmetalle sind nicht in Wasser, manche aber noch in kochendem Weingeist löslich und daraus krystallisir Die Salze der Schwermetalle sind vorwiegend amorph und, Ausnahme der Ölsäuresalze und Ricinölsäuresalze, auch kochendem Weingeist nur sehr wenig löslich. Eine ganz sondere Stelle kommt den Bleisalzen der Seifensäuren zu; bilden amorphe undurchsichtige Massen, welche bei Temp turen zwischen 80° und 125° ohne Zersetzung zur kl Flüssigkeit schmelzen, wenn sie ganz rein sind. Nach

Etarren in der Kälte werden sie zwar so fest, dass sie unter
d Hammer springen, bleiben aber doch in der Hand knetbar.
Dse Bleisalze heissen *Pflaster* im engern Sinne; Kupfersalzen
u Zinksalzen, welche wohl auch schmelzbar sind, geht doch
e Plasticität des Bleipflasters ab.

Das oleïnsaure Blei ist weicher als das Pflaster der übri-
g Seifensäuren, stearinsaures Blei dagegen etwas zu hart,
dass das brauchbarste Präparat durch Mischung mehrerer
te, z. B. von gleich viel Olivenöl und Schweineschmalz mit
e gepulvertem Bleioxyd erhalten wird.

Für das Moleculargewicht des Olivenöles mag (vgl. bei
o medicatus) 858 gesetzt werden; Schweineschmalz, unge-
ä bestehend aus gleich viel Palmitin = 806, Oleïn = 884
u Stearin = 890, ist = 860 zu rechnen. 1 Mol. Olivenöl
u 1 Mol. Schweineschmalz wiegen daher 858 + 860 = 1718.
Diese 2 Mol. von Fetten, welche nach den allgemeinen
meln der Glycerinester: $C^3 H^5 (C^n H^{2n-1} O^2)^3$ und $C^3 H^5$
$(C^n H^{2n-3} O^2)^3$ zusammengesetzt sind, werden unter Mitwirkung
Wasser durch das Bleioxyd zerlegt in 2 Mol. Glycerin
u 6 Mol. einbasischer Säuren. Zur Sättigung der letztern
sid 3 Atome des zweiwerthigen Bleies, also 3 × 223 = 669
B oxyd erforderlich. Nach dieser Rechnung kämen auf 100
Teile des Fettgemisches 38,9 Th. Bleioxyd. Sollte aber in
d erstern das Palmitin mehr vorwalten, so würde sich der
B arf an Bleioxyd erhöhen. Ferner ist das Bleioxyd acht-
schwerer als die Fette, wird also nur dann auf dieselben
w ken, wenn es durch fortwährendes Rühren schwebend er-
en wird. Es ist aus diesen Gründen nothwendig, das Blei-
d auf ungefähr die Hälfte des Gewichtes der Fette zu ver-
niren. — Der Pflasterbildung liegen beispielsweise folgende
len zu Grunde:



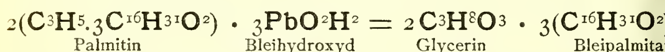
a $2 (C^3 H^5 . 3 C^{16} H^{31} O^2) \cdot 3 PbO \cdot 3 OH^2$
Palmitin — Glätte
$2 \times 806 = 1612$ — $3 \times 223 = 669$
$= 2 C^3 H^5 (OH)^3 \cdot 3 (Pb\, 2 C^{16} H^{31} O^2)$
Glycerin — Bleipalmitat
$3 \times 717 = 2151$

$2 (C^3 H^5 . 3 C^{18} H^{35} O^2) \cdot 3 PbO \cdot 3 OH^2$
Stearin
$2 \times 890 = 1780$
$= 2 C^3 H^5 (OH)^3 \cdot 3 (Pb\, 2 C^{18} H^{35} O^2)$
Bleistearat
$3 \times 773 = 2319$

Im Falle (a) geben 100 Th. Fett 133 Th. Pflaster, bei
Awendung von Stearin (b) entstehen aus 100 Th. des letztern

130 Pflaster; die Moleculargewichte von Palmitin und St liegen so weit auseinander, dass diejenigen der hier überh in Betracht kommenden Fette zwischen die Zahlen 806 890 fallen. Es ist also ganz allgemein anzunehmen, dass Pflaster gegen 30 pC mehr wiegen wird, als das Fett; an dieser Zahl liegt auch die Quantität Bleioxyd, welche pflaster durchschnittlich geben kann, wenn es eingeäschert der Rückstand oxydirt wird.

Das Blei wirkt am leichtesten in Form des Hydroxyde die Fette, z. B.:



$$2(C^3H^5.3C^{16}H^{31}O^2) \cdot 3PbO^2H^2 = 2C^3H^8O^3 \cdot 3(C^{16}H^{31}O^2$$

Palmitin — Bleihydroxyd — Glycerin — Bleipalmita

Es ist jedoch zu umständlich, Bleioxydhydrat herbeizuzie da das wasserfreie Oxyd, die Bleiglätte Pb O, ebenso w wenn sie fein genug gemahlen in innigste Berührung mit erwärmten Fette gebracht und das Glyceryl durch Gegen von Wasser in Stand gesetzt wird, in Glycerin überzugeh

Man erhitzt das Fett auf freiem Feuer mit ungefähr Wasser so weit, dass leichtes Aufwallen, doch ohne Anbre eintritt, siebt allmählich die Glätte auf das Fett und rührt indem durch Zutröpfeln von Wasser weitere Erhöhung Temperatur gehindert wird. Je mehr sich das Gemenge anzubrennen, noch überzusteigen, erwärmt, desto rascher das Fett zerlegt. Durch kohlensäurehaltige Glätte wird Arbeit verzögert, weil das Carbonat viel langsamer wirk das Oxyd. Dieses letztere wird von kochendem Wasser nur in äusserst geringer Menge, aber sehr rasch gelöst, wod ohne Zweifel die Pflasterbildung auch unterstützt wird.

Wenn die Masse weiss geworden und eine in Wasser gekühlte Probe die richtige Beschaffenheit zeigt, so wird Pflaster mit einer etwas grössern Menge Wasser durchr um das Glycerin wegzunehmen; bei langsamer Abkühlung sich unverbundenes Bleioxyd ab und lässt sich von dem ers ten Pflaster trennen.

Die Wärme des Wasserbades bewirkt eben so gut Pflasterbildung, nur bedeutend langsamer; sie tritt rascher wenn dem Bleioxyd schon freie Fettsäuren dargeboten wer wie nach der sehr verbreiteten Vorschrift zu *Heftpflaster*, nach 18 Th. Ölsäure und 10 Th. Bleiglätte verbunden den sollen. 2 Mol. Ölsäure = 564, Pb O = 223, wo auf 18 Th. ersterer 7,1 Th. Glätte kommen würden; der Ue schuss ist um so mehr gerechtfertigt, als die rohe Ölsäure

gewöhnlich „Seifensäuren“ von niedrigerem Moleculargewichte enthält (Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäue), welche etwas mehr Bleioxyd beanspruchen; auch bildet sich basisches Bleisalz.

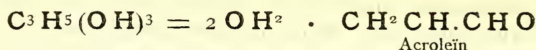
Das Bleipflaster nimmt nicht sogleich seine volle Härte an, daher es zweckmässiger Weise in Vorrath dargestellt wird. Es soll weisslich sein und weder unverbundenes Bleioxyd, noch Carbonat oder metallisches Blei zeigen, welche gefunden werden, wenn man eine geschmolzene Probe langsam erkalten lässt. Unzerlegtes Fett bleibt mit dem geschmolzenen Pflaster gemischt, gibt ihm aber, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, sehr bald eine schlüpferige, in der Kälte leicht erkennbare Beschaffenheit.

Eine geringe Menge unzerlegtes Fett scheint jedoch erforderlich, um dem Pflaster die richtige Knetbarkeit zu verleihen; den reinen Bleisalzen der Fettsäuren, wenigstens dem stearinsauren Blei, geht sie ab. In Alcohol ist das Pflaster nicht löslich; Aether nimmt daraus ausser unverändertem Fett das oleïnsaure Blei auf.

§ 74. BRAUNES PFLASTER (MUTTERPFLASTER). — EMPLASTRUM FUSCUM.

Nach Pharmacopoea Germanica werden 2 Th. Mennige mit 4 Olivenöl gekocht, bis das Gemenge schwarzbraun ist, und 1 Th. gelbes Wachs zugesetzt. Nach § 73 verlangt das Olivenöl ungefähr 40 pC seines Gewichtes Bleioxyd zur Pflasterbildung. Mennige ist zu betrachten als 2 Pb O + Pb O², wonach in 2 Th. $1{,}3$ Bleioxyd vorhanden sind, während $1{,}60$ erforderlich wären. Ausserdem fehlt es auch an dem zur Pflasterbildung nöthigen Wasser. Dieses wird erst gebildet auf Kosten des Öles selbst und des vom Bleihyperoxyd Pb O² leicht auszugebenden Sauerstoffes. In der Hitze wird letzteres mindestens zu Pb O reducirt und die Pflasterbildung in Gang gebracht, wobei der atmosphärische Sauerstoff bei der hohen Temperatur ebenfalls eingreift und einen Theil des Pflasters in dunkel gefärbte Producte verwandelt. Es ist möglich, dass hierbei auch etwas Bleisuboxyd (Pb² O ?) entsteht. Diese tiefschwarze Verbindung geht an der Luft in gelbes Oxyd über, womit vielleicht im Zusammenhange steht, dass das Emplastrum fuscum nach kurzer Aufbewahrung heller wird. Denkt man sich die Mennige durch das Kochen ganz zu Pb O reducirt, so beträgt dessen Menge $1{,}95$, also mehr als zu vollständiger Pflasterbildung erforderlich ist, selbst wenn nicht ein Theil des Fettes schon der Wasserbildung wegen zersetzt würde.

Die Wasserbildung geht vermuthlich auch zum The Kosten des Glycerins vor sich, das bei der Pflasterbildun stehen mag:



$$C^3H^5(OH)^3 = 2\,OH^2 \cdot CH^2CH.CHO$$

Acroleïn

Das Acroleïn, Aldehyd der Acrylsäure (§ 40 u. 57), sehr unangenehm und reizt die Schleimhäute heftig. Be Darstellung dieses Pflasters machen sich in der That Acr dämpfe bemerklich.

Ein durch Bleiweiss gefärbtes Pflaster wird erhalten Kochen von 10 Bleiglätte, 25 Olivenöl, 18 Bleiweiss m erforderlichen Menge Wasser. Das Moleculargewicht des O öles mag wie bei Sapo medicatus zu 858 angenommen we 2 Mol. desselben = 1716 verlangen (nach § 73) 3 PbO = Um 25 Olivenöl in Pflaster überzuführen, sind hiernac Bleioxyd erforderlich; aus den dort erörterten Gründer 10 Theile Glätte als practisch ungenügend zu erac Der folgende Zusatz von Bleiweiss, worin ungefähr ¹/ wirksames Bleioxyd anzunehmen ist, vollendet aber j falls die Pflasterbildung. Dieselbe kann auch, jedoch weit samer, vermittelst Bleiweiss allein durchgeführt werden, w ursprünglich üblich, z. B. 1548 von VALERIUS CORDUS plastrum album coctum) vorgeschrieben war. In diesem letz Falle namentlich ist es von wesentlicher Bedeutung, Blei und nicht etwa neutrales Bleicarbonat anzuwenden, wei Verseifung durch das Hydroxyd des erstern (vergl. Blei § 295) herbeigeführt wird. Mit Kohlensäure gesättigtes Ble wirkt nur schwach auf Fette ein.

Verschiedene Pflaster.

Die übrigen eigentlichen Pflaster der Pharmacopöen Mischungen verschiedener Substanzen mit dem einfachen pflaster. Fette, Wachs, Harz, Colophonium können ohne teres damit durch Zusammenschmelzen vereinigt werden. sondere Behandlung erheischen die Gummiharze, weil G nicht mit Pflaster mischbar ist, sondern sich demselben n möglichster Zertheilung einverleiben lässt. So werden moniak-Gummiharz und Galbanum in fein gepulverter zuerst mit Terpenthin innig gemengt und dann erst dem pflaster zugesetzt. Je nach ihrer Bestimmung dienen die Pfl zur Aufnahme verschiedener Arzneistoffe, z. B. von Quecksi Seife, Pflanzenauszügen, ätherischen Oelen, Campher.

Eine Menge anderer, mehr salbenartiger Arzneimischungen
ıren den Namen Pflaster, ohne Bleipflaster als Grundlage zu
thalten.

§ 75.
WACHS.

Die Wachsarten sind Ester *einsäuriger Alcohole* oder Ge-
:nge solcher mit Fettsäuren. Drei solcher Alcohole sind ge-
uer bekannt, der aus Walrat erhaltene Palmitinalcohol oder
:tylalcohol $C^{16} H^{34} O$, der aus dem Bienenwachse und Car-
ubawachse abzuscheidende Melissylalcohol $C^{30} H^{62} O$ (Me-
ɜin, Myricylalcohol) und der aus dem chinesischen Insecten-
ıchse und dem Carnaubawachse dargestellte Cerotylalcohol
erylalcohol) $C^{27} H^{56} O$.

Im Walrat ist der Palmitinalcohol ätherificirt durch die
gehörige Palmitinsäure (Cetylsäure), im chinesischen Wachse
eichfalls durch die entsprechende Cerotinsäure $C^{27} H^{54} O^{2}$.
: Bienenwachse kommt diese letztere frei vor und den andern
ıuptbestandtheil des Wachses bildet das Myricin, der Palmitin-
ure-Ester des Melissylalcohols.

Die Ester der Wachsarten sind weit weniger leicht zu zer-
gen als die Glycerylester.

GELBES WACHS — CERA FLAVA.

Das Wachs wird von den Bienen gesammelt und in Form
ınner rechteckiger Blättchen wider abgesondert vermittelst
gener Drüsenorgane, welche sich zwischen den Bauchringen
:s Insectes befinden und zwar hauptsächlich bei den jüngern
rbeitsbienen, den Hausbienen. Diese vorzugsweise verarbeiten
it ihren Kiefern die Wachsblättchen und formen daraus die
chseckigen Zellen, welche in zwei durch eine senkrechte
'and getrennten horizontalen Lagen die Waben darstellen.
ie Zellhöhlen dienen zur Aufnahme des Honigs so wie der
ade oder Larve und der für sie bestimmten zuckerreichen
ahrung (Bienenbrot).

Nachdem man den Honig in gelinder Wärme, am besten
ırch Ausschleudern vermittelst der Centrifugalmaschine, zum
usfliessen gebracht hat, werden die Waben gepresst, durch
chmelzen in heissem Wasser vollends von Honig und etwaigen
nreinigkeiten befreit und endlich in je nach Landesgebrauche
:rschiedenen Formen der Erstarrung überlassen. Die Aus-
:ute an Honig pflegt durchschnittlich zehnmal so gross zu sein
ie die an Wachs.

Das Bienenwachs verschiedenster Gegenden bietet in treff der ihm eigenthümlichen Farbe und des schwachen genehmen Aromas nur ausnahmsweise erhebliche Schwanku dar; selbst das gegenwärtig aus *Benguela* in Südwestafric so grossen Mengen z. B. in Hamburg eingeführte gelbe W stimmt mit dem inländischen überein. Sein specifisches Gev liegt zwischen $0,_{960}$ und $0,_{966}$ bei 15°; dünne Splitter, we man mit Weingeist befeuchtet oder äusserst langsam erst Tröpfchen erweisen sich unter dem Polarisationsmicro krystallinisch; Pollenkörner der von den Bienen besuc Blüthen fehlen wohl nie.

Der Schmelzpunct des gelben Wachses liegt bei 63 64°; es löst sich im doppelten Gewichte warmen Benzins, beim Erkalten scheidet sich ein Theil allmälig wieder aus.

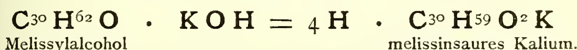
Weingeist färbt sich bei anhaltendem Kochen mit W etwas gelb und nimmt durchschnittlich ungefähr 20 pC Wachses auf, doch unterliegt die Quantität dieses sogenan *Cerins* ganz bedeutenden Schwankungen; es besteht aus *rotinsäure* $C^{27} H^{54} O^2$, die sich beim Erkalten wieder scheidet, und einer sehr geringen Menge *Ceroleïn*, welche Lösung bleibt und bei $28,_5$° schmilzt, aber nicht genauer gek ist. Das Wachs verdankt demselben Kleberigkeit und Ar

Um die *Cerotinsäure* rein zu gewinnen, muss sie wie holt aus Weingeist umkrystallisirt werden, bis der Schmelzp mindestens 70° erreicht. Alsdann fällt man ihre Lösun kochendem Weingeist mit einer heissen weingeistigen Bleizu lösung, entzieht dem Bleisalze mit heissem Weingeist und Ae die letzten Reste von unverändertem Wachse und zerlegt lich den Niederschlag mit starker Essigsäure. Die ausges dene Cerotinsäure wird an Kali gebunden, mit Chlorbar und Soda das Baryumsalz niedergeschlagen, welches nach Reinigen mit Aether durch eine Säure zerlegt wird. Die mehrmals umkrystallisirte Cerotinsäure bildet schliesslich bei schmelzende Krystallkörner, welche Lakmus röthen und u setzt destillirbar sind. Nach andern Beobachtungen jedoch sich diese Säure durch allmälige Fällung mit Bleiacetat, scheidung aus den Bleisalzen und Umkrystallisiren aus Ae in mehrere verschiedene Säuren zerlegen lassen, darunter eine solche von der Formel $C^{34} H^{68} O^2$, welche bei schmilzt.

Der Cerotylalcohol $C^{27} H^{56} O$ kann durch Verseifung chinesischen Wachses (§ 62) erhalten werden; der zugehö Cerotylester ist eben dieses Insectenwachs.

Wenn dem Bienenwachse durch sehr oft wiederholtes kochen mit Weingeist alle Cerotinsäure entzogen ist, so b

genanntes *Myricin* zurück. Dasselbe muss mit Weingeist kocht ein durch Bleizuckerlösung nicht mehr fällbares Filtrat ben; trotzdem ist noch wiederholtes Umkrystallisiren aus iem Gemenge von Aether und Petroleumäther erforderlich, ı reine Krystalle zu erhalten. Sie sind hart und schmelzen i 72 °. Durch Kochen mit concentrirter, wässeriger oder ingeistiger Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kali lässt h das Myricin zerlegen in *Melissylalcohol* $C^{30} H^{62} O$, dessen ystalle bei 85 ° schmelzen, und in Palmitinsäure; das Myricin also *Palmitinsäure*-Melissylester $C^{30} H^{61} O (C^{16} H^{31} O)$. lissylalcohol liefert beim Erhitzen mit Kali und Kalkhydrat lissinsäure $C^{30} H^{60} O^2$:



$$C^{30} H^{62} O \cdot KOH = 4 H \cdot C^{30} H^{59} O^2 K$$

Melissylalcohol — melissinsaures Kalium.

Melissylalcohol so wie Cerotinsäure lassen sich auch aus m *Carnaubawachse* erhalten, welches die Blätter der brasilia- chen Palme *Copernicia cerifera* MARTIUS (Corypha cerifera RUDA) bedeckt. Dem Bienenwachse lässt sich der gelbe rbstoff durch längeres Erwärmen mit schwacher Natronlauge 15 spec. Gew.) entziehen.

Bei der trockenen Destillation des Wachses erhält man e butterartig erstarrende Masse, *Oleum Cerae* der mittelalter- hen Pharmacie, aus welcher man mit kochender Ätzlauge die s dem Myricin stammende Palmitinsäure wegnehmen kann. e Hauptmasse des Rückstandes ist *Melen* $C^{30} H^{60}$, welches ner erhalten wird, wenn man Melissylalcohol der trocknen stillation unterwirft. Das Product über Kalium rectificirt ert bei 62° schmelzende Krystalle, welche leicht destillirbar d und durch Mineralsäuren nicht angegriffen werden.

Sebacinsäure, Acroleïn, Glycerin treten bei der trockenen stillation des Wachses nicht auf und eben so wenig werden s demselben, auch nicht bei der Verseifung, die riechenden ieder der Fettsäurereihe erhalten.

Die obigen aus dem Wachse zu gewinnenden Säuren und r Melissylalcohol sind weiss; der Farbstoff des Wachses, der cht vollständig durch Weingeist ausgekocht werden kann, ist ch nicht untersucht.

Weisses Wachs. — Cera alba.

Durch Licht und Luft wird der Farbstoff des Wachses bleicht und dessen Aroma zerstört. Man schmilzt das gelbe achs mit Wasser unter Zusatz von etwas Alaun um, giesst

es klar ab und walzt es in dünne Blätter oder Bänder welche der Sonne dargeboten werden, bis die Oberfläche entf ist. Durch wiederholtes Umschmelzen und erneute Wirk der Atmosphäre erreicht man in 3 bis 5 Wochen die volls dige Bleichung. Dabei erleidet die Waare einige Procente wichtsverlust, erlangt ein specifisches Gewicht von unge $0{,}_{974}$ und einen etwas höhern Schmelzpunct, vermuthlich hauptsächlich das schmierige Ceroleïn (p. 212) von dem Ble processe betroffen wird. Immerhin liegt der Schmelzpunct weissen Wachses nicht höher als 64°. Durch Chlor wird Wachs tiefer angegriffen, so dass es in dieser Weise nicht bleicht werden kann.

§ 76. PRÜFUNG DES WACHSES.

Der hohe Preis des Wachses veranlasst nicht selten schungen desselben. Manche gröbere Zusätze lassen sich mittelst des Microscops oder beim Auflösen der Waare Benzin oder Chloroform erkennen. Weitere Anhaltspuncte währt die Bestimmung des Schmelzpunctes und des specifisc Gewichtes. Um letzteres zu ermitteln muss das Wachs du Kneten vollkommen von Luft befreit werden.

Die betrügerischen Zusätze können bestehen in Colop nium, Harzen, Stearinsäure, Fetten, Paraffin. Bei unvolls diger Verbrennung geben die Körper der vier erstern A ganz andere Producte als das Wachs. Wenn aus der zu fenden Waare eine Kerze geformt wird, so wird beim blasen derselben ein Geruch auftreten, der sich sehr von jenigen einer reinen Wachskerze entfernen kann.

20 Th. Weingeist von $0{,}_{830}$ spec. Gew. während 10 Min mit 1 Th. Wachs gekocht, geben ein beim Erkalten bleibendes und dann neutrales Filtrat, das durch 40 Th. Wa nicht getrübt wird. Wiederholt man den Versuch, indem unter Zusatz von 5 Th. fein gepulverter Soda eine St lang kocht und den verdampfenden Weingeist ersetzt, so das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung zei Harze und Stearinsäure würden in beiden Fällen reichlich nie geschlagen werden. Wachs widersteht selbst der Salp säure von $1{,}_{31}$ spec. Gew., wenn es mit 4 Th. derselben Minute lang gekocht wird; das Filtrat sieht nach Zusatz gleich viel Wasser und Sättigung mit Ammoniak gelb Harz und Colophonium werden weit stärker angegriffen liefern, selbst zu nur 2 oder 3 Procent dem Wachse be mischt, rothbraune ammoniakalische Lösungen. Das W

rd sogar bei nicht allzu ernergischer Einwirkung von Natronuge nur wenig zersetzt; kocht man dasselbe eine halbe Stunde ng mit 20 Th. Natronlauge von 1,33 spec. Gew. (24 pC a^2 O) und 20 Th. Wasser unter Ersatz des letztern, so darf ıs dem Filtrate durch Salzsäure kein Niederschlag gefällt erden. Gewöhnliche Fette, mit Einschluss des Japantalges ler japanischen Wachses (§ 62) würden eine reichliche Ausheidung von Fettsäuren geben, auch die hier in Betracht ommenden Harze würden gleichfalls unlösliche Säuren liefern. ierbei muss beachtet werden, dass Seife in Ätzlauge wenig slich ist; man darf sich also nicht damit begnügen, die von em zu prüfenden Wachse abgegossene oder filtrirte Lauge ızusäuern, sondern man muss auch das Wachs selbst noch it warmem Wasser ausziehen und dieses Filtrat gleichfalls ısäuern. Stärkere Ätzlauge verseift das Wachs schon bei der emperatur des Wasserbades nach und nach.

Wenn man Fett mit einer gesättigten Sodalösung unter iufigem Umrühren eine Stunde im Wasserbade erwärmt, so ıtsteht eine Emulsion, indem beginnende Verseifung eintritt. eim Erkalten bildet sich eine Gallerte und das Filtrat enthält ı viel Seife, dass es sich bei Uebersättigung mit Salzsäure übt. Noch mehr ist dieses der Fall, wenn man die Gallerte ›waseht und etwas davon mit warmem Wasser auszieht. Auch oraxlösung wirkt wie Soda und greift z. B. Japantalg (japasches Wachs) sehr auffallend an. Unterwirft man aber reines Vachs derselben Behandlung, so erhält man keine Gallerte und e Filtrate geben beim Uebersättigen weit geringere oder keine rübung. Aber bei längerer Einwirkung der Soda wird das Vachs auch erheblich angegriffen und liefert seifenreiche Filtrate.

Kocht man Wachs, welches mit einem der gewöhnlichen ette versetzt ist, während einiger Stunden mit Aetzlauge von er oben angegebenen Stärke, unter Ersatz des verdampften Vassers, so kann man darauf ausgehen, die Gegenwart von lsäure, Glycerin und riechenden Fettsäuren nachzuweisen. ur Verfälschung des Wachses kann allerdings nicht ein an leïn sehr reiches Fett dienen, aber die dazu verwendbaren algsorten z. B. enthalten doch so viel Oleïn, dass es ractisch ausführbar ist, dasselbe nachzuweisen. Man scheidet us der mit dem Wachse gekochten Lauge durch möglichst enig Schwefelsäure die Fettsäuren ab, löst sie in Weineist, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Bleizuckerlösung ı. Die niedergeschlagenen Bleisalze trocknet man und zieht e mit Äther aus, welcher ölsaures Blei aufnehmen würde. ie daraus nach § 57 zu gewinnende Ölsäure wäre daran zu rkennen, dass man sie in Elaïdinsäure überführt.

Die mit Schwefelsäure schwach übersättigte Lauge v
von den Fettsäuren abgezogen und kurze Zeit der Destilla
unterworfen, wobei keine riechenden Fettsäuren auftreten, w
man mit reinem Wachse zu thun hat. Das Ausbleiben sol
flüchtiger Säuren kann aber nicht als Beweis für die Abwe
heit von Fett gelten.

Der Retorteninhalt wird nunmehr mit Baryumcarbonat n
tralisirt und so weit concentrirt, dass das meiste Sulfat in
Kälte auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird nochmals conc
trirt, zur Krystallisation hingestellt und endlich die von
letzten Krystallen abgegossene Mutterlauge mit viel absolu
Alcohol vermischt. Dadurch wird das Alkalisulfat vollends nie
geschlagen und Glycerin, wenn es zugegen ist, in Lösung
halten. Um dasselbe zu erkennen, wird der Alcohol abde
lirt und die Eigenschaften des Glycerins nach § 40 na
gewiesen.

Schwieriger ist die Ausmittelung von Paraffin. Einig
massen bedeutende Zusätze desselben lassen das gelbe Wa
blasser erscheinen und drücken sehr bald das specifische
wicht und den Schmelzpunct herab.

Die Ermittelung des specifischen Gewichtes geschieht
der Weise, dass man so viel Weingeist zu Wasser giesst,
erforderlich ist, um das zu prüfende Wachs in der Flüssig
schwebend zu erhalten. Der Weingeist enthält weit mehr L
in Auflösung als das Wasser, daher sich beim Zusammengies
viele Luftblasen entwickeln müssen und am Wachse festse
würden, wenn man dasselbe von vornherein in die Flüssig
bringen wollte. Man bestimmt zuerst, wie viel Weingeist un
fähr nöthig sein wird, befördert die Entwickelung der L
blasen durch Erwärmen, lässt auf 15° abkühlen, bringt
erst das Wachs in die Flüssigkeit und hilft nöthigenfalls du
Zusatz von Wasser oder Weingeist nach, bis das Wachs e
unter der Oberfläche schwebt. Das specifische Gewicht
Flüssigkeit drückt dasjenige des Wachses aus; man vergle
es mit den Zahlen, welche ein unzweifelhaft reines Stück Wa
bei gleicher Behandlung darbietet. Das specifische Gew
pflegt bei Paraffin zwischen $0{,}_{87}$ und $0{,}_{89}$ zu schwanken
der Schmelzpunct der häufigsten Paraffinsorten 60° bei wei
nicht zu erreichen. Aus dem Ozokerit lassen sich aber a
dings Paraffinsorten von dem Schmelzpunct des Wachses
winnen.

Wenn auch die Paraffine schliesslich daran zu erken
sind, dass sie selbst durch weingeistiges Natron und Kali n
verseift werden, so gilt dieses nicht von dem schon erwäh

arnauba-Wachse, wovon jedoch das Wachs nur geringe Zu-tze verträgt, da ersteres nicht unter 84° schmilzt.

Die Talgarten, mit Einschluss des japanischen, schmelzen ter 55°.

Sollte der Farbe des gelben Wachses vermittelst Curcuma chgeholfen worden sein, so würde Weingeist, den man mit mselben kochen lässt, nicht nur gelbe Farbe, sondern auch luorescenz annehmen. Filtrirpapierstreifen, welche mit ein nig durch Salzsäure schwach angesäuerter Boraxlösung ge-tnkt, dann getrocknet und wiederholt in jenen gelben Weingeist taucht werden, zeigen bei Gegenwart von Curcumin schöne the Färbung, welche beim Besprengen mit Ammoniak vorüber-hend blau wird.

Aber auch andere Farbstoffe werden zur Färbung von raffin herbeigezogen. So wird aus Galizien das dort unter n Namen *Ozokerit* gewonnene Paraffin, mit Gummigutt und kannawurzel gefärbt, als *„Ceresin“* in den Handel gebracht; se Farbstoffe gehen viel leichter schon in der Kälte in eingeist über, als der Farbstoff des Wachses. Nach dem rdunsten des Alcohols bleiben Rückstände, die sich leicht ganz abweichend erkennen lassen.

Die Prüfung des Wachses kann nur dann Anspruch auf *verlässigkeit* machen, wenn *jeder einzelne Versuch gleich-tig* auch mit einer gleich grossen Probe unzweifelhaft reinen achses ausgeführt wird.

§ 77. WALRAT. CETACEUM.

Der riesige Pottwal oder Cachalot, *Physeter macrocepha-l L.*, und wohl noch andere zunächst verwandte Arten dieser esäugethiere liefern den Walrat. Der Pottwal ist heutzutage a zahlreichsten, mitunter in Schaaren von 200 Thieren in den slichen Meeren, besonders in den östlichen Gewässern des iischen Archipels und im Grossen Ocean zu treffen. Sein ugeheurer Kopf birgt zwei mit flüssigem Fette, Walratöl, und alrat gefüllte Höhlen, deren grössere bis gegen 2 m Durch-nsser erreicht.

Ausserdem läuft ein starker, an demselben Fette sehr rcher Zellenzug bis zum Schwanze des Thieres und im Mus-kfleische liegen ebenfalls noch zahlreiche Fettsäcke, so dass e Pottwal bis 5000 kg Fett und daraus etwa 3000 kg Wal-r liefern kann.

Beim Erkalten des getödteten Pottwales trennt sich der Ialt der Fetthöhlen in eine Krystallmasse, *Walrat*, und das

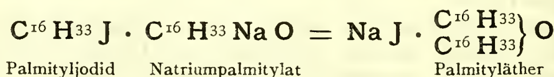
flüssig bleibende Walratöl, in welchem letzteren Hypogaeas
(§ 57) und Baldriansäure, vermuthlich in Form von Glyc
estern, vorhanden sind. Von dem anhängenden Öle wird
Walrat durch Coliren, Pressen und Umschmelzen befreit.
letzten Antheile des Öles entzieht man durch Erwärmung
schwacher Aetzlauge und vollständige Reinigung des Wal
lässt sich weiter erreichen durch wiederholtes Umkrystallis
desselben aus Aetherweingeist.

Schon der Walrat des Grosshandels ist ziemlich rein,
kommen weiss und grossblätterig krystallinisch, mit Wein
besprengt leicht pulverisirbar; geruchlos und neutral, von
sp. G. Er schmilzt etwas unter 50°, vollkommen gereinig
$54_{,5}$°; bei 360° ist er in kleinen Mengen unzersetzt destilli

Durch wässerige Aetzlauge wird der Walrat zwar s
im Wasserbade angegriffen, aber erst bei tagelangem Ko
vollständiger verseift, rascher durch weingeistiges Kali,
besten aber, wenn man ihn mit seinem halben Gewichte
hydrat auf 115° erhitzt; mit verdünnter Salzsäure ausgek
liefert die Masse einen aus rohem *Aethal* und Fettsäure gem
ten Rückstand, welcher nochmals mit Kali geschmolzen
Diese Schmelze gibt an heisses Wasser die Kaliumsalze
Fettsäuren ab und hinterlässt Aethal.

Glycerin tritt hierbei nicht auf; der Walrat besteht h
sächlich aus Estern des einatomigen Alcohols $C^{16}H^{34}O$,
mitylalcohol, *Cetylalcohol* oder *Aethal*. Durch wiederh
Auskochen mit wenig weingeistigem Kali und Umkrystalli
gereinigt, bildet der Alcohol bei $49_{,5}$° schmelzende Blättchen, we
sich bei etwa 400° ohne Zersetzung destilliren lassen. Mit Kal
chromat und Schwefelsäure liefert er etwas Palmitinald
(Cetylaldehyd) $C^{16}H^{32}O$, das jedoch nicht ohne Zerset
destillirbar ist, und weiterhin Palmitinsäure. Palmitylal
mit Phosphor und Jod auf 120° erhitzt gibt Cetyljodid
mityljodid); trägt man Natrium in den geschmolzenen Alc
so entsteht Natriumpalmitylat (Natriumcetylat, Aethalnatri

Durch Erhitzung eines Gemenges beider Körper wird
mityläther (Cetyläther) gebildet, dessen Krystalle bei
schmelzen.

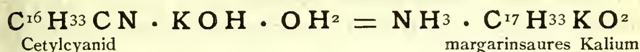


$$C^{16}H^{33}J \cdot C^{16}H^{33}NaO = NaJ \cdot \left.\begin{matrix}C^{16}H^{33}\\C^{16}H^{33}\end{matrix}\right\}O$$

Palmityljodid — Natriumpalmitylat — Palmityläther

Bei rascher Destillation des Walratfettes, besser d
Destillation von Palmitylalcohol mit Phosphorsäureanh
erhält man Palmiten (Ceten) $C^{16}H^{32}$ als farbloses, nicht g
rendes, bei 275° siedendes Öl von $0_{,789}$ sp. G. bei 15°.

· Cetyljodid tagelang mit Cyankalium in weingeistiger Lö-
ng gekocht und durch Wasser von Jodkalium befreit, gibt
lmitylcyanid (Cetylcyanid), welches nach anhaltendem Kochen
t weingeistigem Kali *Margarinsäure* liefert:

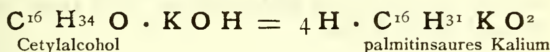


$$C^{16}H^{33}CN \cdot KOH \cdot OH^2 = NH^3 \cdot C^{17}H^{33}KO^2$$

Cetylcyanid — margarinsaures Kalium

Die Margarinsäure $C^{17}H^{34}O^2$ schmilzt bei $59{,}_9°$; sie ist in
derer Weise noch nicht dargestellt worden. Die früher für
rgarinsäure gehaltene, aus Fetten abgeschiedene Säure hat
h als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure her-
sgestellt.

Mit 6 Th. eines Gemenges von Kalk und Kalihydrat wäh-
ıd einiger Stunden im Metallbade auf 220° erhitzt, geht der
tylalcohol in Palmitinsäure über:



$$C^{16}H^{34}O \cdot KOH = 4H \cdot C^{16}H^{31}KO^2$$

Cetylalcohol — palmitinsaures Kalium

Wird Walrat ohne weiteres dieser Behandlung unterworfen,
geht die Gesammtmenge des Palmitinsäurecetylesters in Pal-
tinsäuresalz über.

Beim Umkrystallisiren des rohen Aethals lässt sich aus
n letzten Mutterlaugen eine Masse erhalten, welche mit Kali
i etwa 280° eine Seife gibt, aus welcher ausser Palmitinsäure
ch Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure zu gewinnen
ıd. Hieraus ist zu schliessen, dass im Walrate neben dem
lmitylalcohol auch noch die jenen drei Säuren entsprechen-
n Alcohole (Lethal $C^{12}H^{26}O$, Methal $C^{14}H^{30}O$, Stethal C^{18}
^{38} O) vorkommen mögen. Doch sind dieselben überhaupt
ch nicht isolirt.

Die Seife, welche vom Aethal durch heisses Wasser ge-
ennt wird (oben p. 218), gibt mit Chlorcalciumlösung ver-
tzt einen Niederschlag, welchem sich, nach dem Auswaschen
ıd Trocknen, vermittelst heissem Weingeist und Aether noch
was Aethal entziehen lässt. Nach völliger Reinigung mit Salz-
ure gekocht, giebt die Kalkseife eine aufschwimmende Schicht,
elche die Fettsäuren der den Walrat bildenden Ester enthält.
ie Hauptmasse ist Palmitinsäure, daneben Laurinsäure in nicht
ıerheblicher Menge, auch etwas Myristinsäure und Stearin-
ure.

Prüfung. Der Walrat darf nicht gefärbt und nicht ranzig
in und mit Weingeist befeuchtet Lakmuspapier nicht ver-
ndern. Gewöhnliche Fette würden bei der Verseifung daran
ı erkennen sein, dass sie Glycerin liefern. Walrat löst sich

in 10 Th. kochenden Alcohols von $0{,}81$ spec. Gew., sche
sich aber beim Erkalten so vollständig aus, dass der ab
gossene Weingeist durch Wasser nur getrübt, nicht ge
wird. Stearinsäure würde eine Lakmus röthende Lösung
auf Wasserzusatz einen starken Niederschlag geben. Das gr
blätterige Gefüge des Walrats verträgt nicht leicht betrügeris
Zusätze.

Geschichte. ALBERTUS MAGNUS, um die Mitte
XIII. Jahrhunderts, so wie CLUSIUS (1601) kannten in Hol
gestrandete Pottwale. Alosanthos oder Flos maris hiess
Walrat in der pharmacognostischen Liste „Alphita" der
XIII. Jahrhundert blühenden medicinischen Schule zu Sale
Walrat, „*Sperma ceti*", bildete neben Butter einen Bestand
des Unguentum potabile nach der Vorschrift im Dispensator
des VALERIUS CORDUS von 1548. In einer andern Schrift
1555 nannte er denselben Halosanthos; in Taxen jener
heisst er auch Flos maris.

IX. KOHLEHYDRATE.

---

§ 78.

Die Kohlehydrate sind nach den Formeln C^6H^1
$C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{10}O^5$ zusammengesetzt; die den be
letztern Formeln entsprechenden Verbindungen stellen sich
Anhydride der ersten Gruppe dar und vermögen unter
Einflusse von Säuren oder durch die Gärung in Verbindu
der Formel $C^6H^{12}O^6$ überzugehen. Einige der Kohlehy
der Gruppe $C^6H^{10}O^5$ können nicht aufgelöst werden,
übrigen sind in Wasser löslich; die nach $C^{12}H^{22}O^{11}$ und
$C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzten sind die Zuckerarten und Gu
arten. Die Kohlehydrate verhalten sich wie mehrwerthig
cohole, einige auch zugleich wie Aldehyde, indem sie Wa
stoff aufnehmen und reducirende Wirkungen zeigen.
selben kommt mit einigen Ausnahmen (o) auch Rotation
mögen (nach rechts: ↗, oder nach links: ↖) zu. Die be
kenswerthesten derselben sind die folgenden:

I. Gruppe des Traubenzuckers $C^6 H^{12} O^6$

Traubenzucker, Dextrose oder Glycose, mit $O H^2$ krystallisirend,
Fruchtzucker oder Laevulose,
Galactose oder Lactose,
Sorbin,
Arabinose,
Eucalyn,
Mannitose,
Inosit, mit $2 O H^2$ krystallisirend.

II. Gruppe des Rohrzuckers $C^{12} H^{22} O^{11}$

Rohrzucker, Saccharose, immer wasserfrei,
Maltose, krystallisirt mit $O H^2$,
Milchzucker (Lactose), krystallisirt mit $O H^2$,
Melitose, mit $3 O H^2$ krystallisirend,
Melezitose, mit $O H^2$ krystallisirend,
Mycose oder Trehalose, krystallisirt mit $2 O H^2$,
Gummi, lufttrocken $= C^{12} H^{22} O^{11} + 3 O H^2$,
Gummi (rechts drehende Sorten seltener),
Synanthrose

III. *Gruppe der Cellulose* $C^6 H^{10} O^5$, *wohl meist* $C^{12} H^{20} O^{10}$ *oder* $C^{18} H^{30} O^{15}$

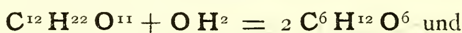
Cellulose,
Lichenin,
Stärke, lufttrocken $= (C^6 H^{10} O^5)^2 + 3 O H^2$,
Dextrin,
Inulin,
Triticin,
Glycosan,
Laevulosan,
Schleim der Pflanzen,
Glycogen.

Die Zuckerarten der ersten Gruppe sind im Stande, durch Austausch von 5 Wasserstoffatomen gegen Säureradicale Ester zu bilden, müssen also neben der Aldehydgruppe $C O H$ fünf Hydroxylgruppen enthalten, woraus die Formel $C^5 H^6 (O H)^5 C O H$ oder, ihrem Gesammtverhalten genauer entsprechend, der Ausdruck $C H^2 . O H (C H O H)^4 C O H$ für ihren Bau folgt.

§ 79. TRAUBENZUCKER. — GLYCOSE.

Vorkommen. In sehr vielen, besonders den süss schmec den Früchten, häufig, wenn nicht immer begleitet von La lose (Fruchtzucker). Ein solches Gemenge ist namentlich der *Honig*. Bei gewissen krankhaften Veränderungen menschlichen Organismus tritt auch Traubenzucker im H reichlich auf (Harnzucker).

Bildung. Traubenzucker entsteht unter den § 78 ang teten Einflüssen aus den Kohlehydraten der beiden andern C pen unter Aufnahme von Wasser:



$$C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2 = 2\,C^6H^{12}O^6 \text{ und}$$



$$C^6H^{10}O^5 + OH^2 = C^6H^{12}O^6.$$

Ferner finden sich in der Natur zahlreiche Ester der T benzuckergruppe, die sogenannten Glycoside, wie z. B. Amygdalin, Arbutin, Chinovin, Convolvulin, einige Gerbsä Glycyrrhizin, Jalapin, Salicin, Saponin, von welchen ebe bald durch Säuren, bald durch Gärung, Emulsin oder Alk Zucker abgespalten werden kann, welcher allerdings nic allen Fällen Traubenzucker ist.

Darstellung. Aus körnig-krystallinischem Honig e man den Traubenzucker, wenn man denselben mit etwa Weingeist anrührt, welcher den unkrystallisirbaren Anthei Honigs, die *Laevulose* (*Fruchtzucker* oder *Schleimzucker*) löst, während der grösste Theil des Traubenzuckers zu bleibt und durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem V geist und zuletzt durch Umkrystallisiren aus heissem Wein von $0{,}850$ sp. G. gereinigt wird. — Der Saft reifer Weintra wird wohl kaum jemals zur Gewinnung grösserer Mengen Traubenzucker benutzt.

Wenn man in kalten Weingeist von ungefähr $0{,}864$ sp welcher mit ungefähr 7 pC rauchender Salzsäure versetz gepulverten Rohrzucker bis zur Sättigung einträgt, so kry lisirt sehr bald Traubenzucker heraus, welcher mit re Weingeist in der Kälte gewaschen und aus kochendem sta Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Fabrikmässig stellt man den Traubenzucker dar, i man 100 Theile lufttrocknes Stärkemehl oder eine sprechende Menge ungetrocknetes mit 100 Wasser ange in ein kochendes Gemenge von 4 Th. englischer Schwefel und 300 Th. Wasser fliessen lässt. Der Zusatz des St mehles muss so bemessen werden, dass das Sieden k Augenblick unterbrochen wird, sonst würde der rasche

relmässige Gang der Zuckerbildung leicht durch Kleister-
ldung gestört werden. Unter fortwährendem Rühren wird
Mischung so lange gekocht oder in geschlossenem Gefässe
150° erhitzt, bis eine Probe mit 6 Th. absolutem Alcohol
rdünnnt nur noch eine Trübung, aber keinen Niederschlag
n Dextrin mehr gibt und Jodtinctur mit der Probe eine rein
aune Mischung bildet.

Eine sehr geringe Menge Salpetersäure, die man anfangs
sauren Flüssigkeit zusetzt, beschleunigt die Umwandlung
Stärke. Die Schwefelsäure wird alsdann vermittelst fein
riebenen Calciumcarbonates als Gyps niedergeschlagen und
letzten Reste derselben schliesslich durch Baryumcarbonat
seitigt. Die vollkommen neutralisirte Zuckerlösung wird mit
mpf zum specifischen Gewicht von ungefähr $1{,}_{120}$ eingeengt,
rch Thierkohle filtrirt und bis zum sp. G. $1{,}_{390}$ concentrirt,
bei am besten Vacuumpfannen zur Anwendung kommen.
ch einigen Tagen erstarrt die Flüssigkeit in der Kälte zu
er schwach gelblichen, krystallinischen Masse, welche sofort
den Handel gebracht wird und ungefähr 75 pC Trauben-
cker enthält. Wenn man gleich nach Beginn der Krystalli-
ion die Mutterlauge abgiesst, so erhält man eine reinere
aare, welche noch weiter verbessert werden kann, indem
n die Krystallkrusten abtropfen lässt und in gelindester
ärme schmilzt. Beim Erkalten krystallisirt wieder der grösste
eil des Traubenzuckers, den man auf Gypsplatten bei 25° in
ockenstuben trocknet. Durch rasches Abdampfen der Lö-
ngen kann man den Traubenzucker nicht sofort in Krystallen
d nicht einmal leicht als feste amorphe Masse erhalten.

Nebenproducte von unangenehmem Geruche, welche bei
r Zuckerbereitung aus Stärkemehl auftreten, werden unmittel-
r aus den geschlossenen hölzernen Siedekästen in Form
chtiger Öle nach den Kaminen geleitet.

Traubenzucker dient in vielen Fällen statt des Honigs,
B. zu Backwerk, zur Darstellung von Tafelsenf, zum Beizen
s Tabaks, in gebrannter Form (Caramel) zum Braunfärben
n Branntweinen, Essig, Wein u. s. f.

Zu diesen Zwecken ist es nicht erforderlich, ihn in feste
rm zu bringen, so dass Traubenzucker (Stärkezucker, Glu-
se) im Handel auch als Syrup, oder als feuchte, undeutlich
ystallinische Masse zu finden ist. Der Wassergehalt kann
i scheinbar trockener Waare doch 20 pC erreichen und
rf bei geringern Sorten von 10 bis 15 pC Dextrin beglei-
sein.

Deutschland und Frankreich erzeugen jährlich ungefähr
Mill. k Stärkezucker.

Zusammensetzung (a) des bei 100° getrockneten Traub
zuckers:

6 C	72	40,0
12 H	12	6,7
6 O	96	53,3
$C^5 H^6 (O H)^5 C O H$	180	100,0

(b) des aus Wasser krystallisirten bei gewöhnlicher Tempe
tur über Schwefelsäure getrockneten:

$C^6 H^{12} O^6$	180	90,9
$O H^2$	18	9,1
$C^6 H^{12} O^6$	198	100,0

Der Traubenzucker liefert ausserdem auch Krystalle der Formel $2 (C^6 H^{12} O^6) + O H^2$, welche z. B.beim Umkrys lisiren aus verdünntem Weingeist erhalten werden; aus der sung in stärkerem Weingeist schiessen Krystalle $4 (C^6 H^{12}$ $+ O H^2$ an.

Eigenschaften. Die Krystalle (b) des Traubenzuck sind immer klein und so wenig ausgebildet, dass ihre Fo nicht zu bestimmen ist. Spec. Gew. = 1,38. Sie lösen s bei 17° in 1,022 Wasser zu einer Flüssigkeit, welche beträc lich weniger süss schmekt als eine Auflösung von gleich Rohrzucker. Bei Siedhitze wird 1 Th. entwässerter Traub zucker (a) von 4,6 Th. Weingeist von 85 Gewichtsprocen aufgelöst, in gewöhnlicher Temperatur sind 50 Th. Weing dazu nöthig. Aus absolutem Alcohol erhält man kleine wass freie Krystalle. Mit Chlornatrium in concentrirter wässeri Lösung zusammengebracht liefert der Traubenzucker anse liche, leicht lösliche rhombische Krystalle $2 (C^6 H^{12} O^6) +$ Na $+ O H^2$, welche 13,4 pC Na Cl enthalten. Wird dem Traub zucker mehr Kochsalz geboten, so entsteht die Verbindu $2 (C^6 H^{12} O^6 + Na Cl) + O H^2$, deren Krystalle 23,6 pC Ko salz enthalten. Auch Bromnatrium vereinigt sich mit Traub zucker.

Bei Gegenwart ätzender Alkalien nimmt derselbe unter Bra färbung besonders in der Wärme rasch Sauerstoff auf; er ist fäl reducirende Wirkungen verschiedenster Art zu äussern, wel durch Gegenwart von Alkalien bedingt oder doch befördert w den. Setzt man z. B. einem Gemenge der Lösungen von Traub zucker und Silbernitrat etwas Ammoniak zu, so scheidet sich mählich ein Silberspiegel ab; bei Siedhitze erfolgt augenblickl Reduction des Silbersalzes. Durch 1 Mol. Traubenzuc $C^6 H^{12} O^6 = 180$ wird das Kupfer aus 5 Mol. Kupfervitr $S O^4 Cu + 5 O H^2 = 1247$ in Form von Oxydul $Cu^2 O$ o Oxydulhydrat abgeschieden, wobei der Zucker neben and

oducten auch Tartronsäure CH(OH)2COOH liefert. Dieses ductionsvermögens bedient man sich zur quantitativen Benmung des Traubenzuckers. Man löst zu diesem Ende Th. eisenfreien Kupfervitriol in 30 Th. heissen Wassers und sst dazu 28 Th. Seignette-Salz, gelöst in 200 Wasser. Das ch dem Erkalten gesammelte Kupfertartrat wird bei 100° rocknet und zum Gebrauche aufbewahrt. $29{,}_{36}$ g desselben rden in Natronlauge von $1{,}_{006}$ spec. Gew. zu 1 Liter öst. Die Flüssigkeit darf sich beim Kochen nicht verlern; scheidet sie Kupferoxyd ab, so muss der Natronge vor der Verdünnung zu 1 Liter noch eine solche nge Seignette-Salz beigefügt werden, dass dieses verdert wird. Jeder cc dieses *alkalischen Kupfertartrats*, lcher zu Kupferoxydul reducirt wird, zeigt $0{,}_{005}$ g Zucker an. n abweichend bereitetes Präparat von gleichem Wirkungsrthe ist unter dem Namen FEHLING'scher *Lösung* bekannt. n erhält diese, wenn man $34{,}_{64}$ g eisenfreien krystallisirten pfervitriol in 160 cc Wasser gelöst, allmählich unter Umhütteln zu 150 g neutralem Kaliumtartrat in 650 cc Ätztronlauge von $1{,}_{12}$ spec. Gew. gibt und die klare Mischung t der Lauge auf 1 Liter ergänzt.

Durch Traubenzucker wird schon beim Stehen in der ilte Kupferoxydul aus diesen alkalischen Kupferlösungen abschieden, noch rascher beim Erwärmen. 1 Th. Traubencker in 1 Million Theilen Wasser gelöst, kann eben noch an r durch alkalisches Kupfertartrat in der Wärme hervorgefenen röthlichen Färbung erkannt werden.

Aus einer Wismutlösung durch Weinsäure gefälltes Wismuttrat löst sich in Ätzlauge auf und wird bei der Temperatur s Wasserbades, rascher in der Siedhitze durch Traubenzucker Metall reducirt, welches sich als schwarzes Pulver ausheidet.

Kocht man Quecksilberjodid, Sublimat oder Quecksilberyd mit einer Traubenzuckerlösung, so tritt keine Veränderung n, aber die geringste Menge kohlensauren Natriums oder Birbonats genügt, um die Abscheidung von metallischem Queckber herbeizuführen. Tropft man zu einer siedenden Lösung n Ferridcyankalium, welche Traubenzucker enthält, etwas dalösung, so erfolgt Reduction des ersteren zu Ferrocyanlium. Wird Traubenzuckerlösung mit verdünnter Auflösung n Pikrinsäure $C^6 H^2 \left\{ \begin{array}{l} (NO^2)^3 \\ OH \end{array} \right.$ gekocht und etwas Soda igefügt, so entsteht eine braunrothe Lösung von Pikramin-

säure $C^6 H^2 \begin{cases} (N O^2)^2 \\ N H^2 \\ O H. \end{cases}$ Bringt man 2 Th. Bleiessig mit 1
Ammoniak von $0{,}_{96}$ spec. Gew. beinahe zum Sieden und tr
verdünnte Traubenzuckerlösung hinzu, so färbt sich der anf
weisse Niederschlag fleischroth. Indigblau $C^{16} H^{10} N^2 O^2$
durch Traubenzucker unter Mitwirkung von Aetzlauge ir
digweiss $C^{16} H^{12} N^2 O^2$ übergeführt.

Die reducirende Wirkung auf Kupfertartrat, Wismuttar
Quecksilberjodid kommt ausser dem Traubenzucker und
wandten Substanzen auch noch andern organischen Verbin
gen zu, wie z. B. dem Picrotoxin. Resorcin wirkt auf al
sches Kupfertartrat, aber nicht auf die Verbindungen des
muts und Quecksilbers.

Wie bei Weingeist erwähnt, ist der Traubenzucker
wichtigste Material zur Darstellung des Alcohols, sei es,
Traubenzucker enthaltende Flüssigkeiten direct der Gärung
terworfen werden, sei es, dass derselbe erst aus andern Ko
hydraten erzeugt wird; immer scheint dem Eintritte der
rung anderer Zuckerarten die Umwandlung in Traubenzu
und Laevulose vorangehen zu müssen; die letztere ist gl
falls direct gärungsfähig.

Die scheinbar so einfache Spaltung des Zuckers $C^6 H$
in $2\,C O^2$ und $2\,C^2 H^6 O$ lässt sich in keiner andern Weise
beiführen, als durch die bei Weingeist § 27 erwähnte ve
tive Thätigkeit.

Krystallisirter Traubenzucker $C^6 H^{12} O^6 + O H^2$ erwe
schon von 60° ab, zerfliesst bei 90° zu dünnem Syrup
verliert nach und nach das Krystallwasser; bei langsamer
wärmung im trockenen Luftstrome gibt er dasselbe ohne Sch
zung ab und schmilzt dann bei 146°, ohne sich zu färben.
löst sich, allmählich in kleinen Mengen in gleich viel con
trirte kalte Schwefelsäure eingetragen, ohne Färbung zu e
Sulfonsäure oder vielmehr einer esterartigen Verbindung.
centrirte Salpetersäure liefert mit dem Traubenzucker e
artige Verbindungen und beim Kochen Oxalsäure und Zuc
säure, aber keine Schleimsäure.

Bei 170° gibt wasserfreier Traubenzucker $O H^2$ ab
wird zu *Glycosan* $C^6 H^{10} O^5$, welches mehr bitterlich als
schmeckt und nicht gärungsfähig ist, bevor man es wi
durch verdünnte Säuren in Traubenzucker zurückverwan
Dem Glucosan mischt sich bei 170° schon etwas Caramel
über 200° bläht sich die Masse auf und liefert hauptsäcl
Caramel (siehe bei Rohrzucker).

Durch Natriumamalgam wird der Traubenzucker in wässerer Lösung in Mannit verwandelt, als dessen Aldehyd ersterer azufassen ist; ausserdem treten hierbei auch Aethylalcohol und alere mit demselben homologe Alcohole, so wie Milchsäure auf.

Wie andere Kohlehydrate liefert der Traubenzucker unter d bei Milchsäure erwähnten Umständen reichliche Mengen dselben.

Geschichte. LOWITZ erkannte 1792 die Eigenartigkeit des kstallisirbaren Antheiles des Honigs, KIRCHHOFF stellte zuet Zucker aus Stärkemehl dar (1811), welcher anfangs für Fhrzucker gehalten wurde.

Nachdem BECQUEREL 1831 die Einwirkung von Rohrzucker ikochender kalischer Lösung auf Kupfervitriol bemerkt hatte, wrde dieselbe 1841 von TROMMER in E. MITSCHERLICH's Labatorium richtiger erkannt und als ebenso empfindliche wie beichnende Reaction auf Traubenzucker verwerthet.

§ 80. LAEVULOSE.

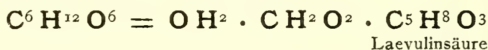
Der Traubenzucker ist sehr häufig, ursprünglich vielleicht iner begleitet von einem syrupartigen, nur schwer in feste Fm zu bringenden und unkrystallisirbaren Zucker, dem *Fuchtzucker*, dessen Auflösungen die Polarisationsebene stark nch links drehen, weshalb er auch als *Laevulose* bezeichnet wd. Wie bei Rohrzucker erwähnt, wird derselbe beim Kochen n verdünnten Säuren, oder auch unter dem Einflusse gewisser Fmente in Invertzucker verwandelt, d. h. in ein Gemenge v Traubenzucker und Laevulose. Der flüssig bleibende Besndtheil des Honigs ist Laevulose, und in dieselbe Zuckerart gt das Inulin über, wenn es mit Säuren gekocht wird. Die Masse des Zuckerrohrs enthält Laevulose.

Um dieselbe von Traubenzucker zu trennen, bringt man d Gemenge derselben, z. B. den Invertzucker, mit Kalkhydrat zammen, wodurch eine feste Verbindung der Laevulose entst, von welcher die flüssige Traubenzuckerverbindung des Cciums abgepresst und ausgewaschen werden kann. Die zückbleibende Laevuloseverbindung wird alsdann mit Oxalsre zerlegt. Durch Dialyse lässt sich die Scheidung des Taubenzuckers von der Laevulose nicht erreichen.

Die Laevulose bildet einen farblosen oder schwach gelblien Syrup, der nicht weniger süss schmeckt als der Rohrzker; sie dreht weit stärker links als der Traubenzucker uer gleichen Umständen die Polarisationsebene in entgegengsetzter Richtung zu drehen vermag. Zu Reagentien verhält

sich die Laevulose wie der Traubenzucker; sie geht dir Gärung über, doch weniger leicht als der letztere, so aus einem Gemenge beider Zuckerarten der Traubenzucke erst verschwindet.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefel erhält man aus der Laevulose, nicht aus dem Traubenzu die krystallisirbare und destillirbare *Laevulinsäure* Ameisensäure:



$$C^6H^{12}O^6 = OH^2 \cdot CH^2O^2 \cdot \underset{\text{Laevulinsäure}}{C^5H^8O^3}$$

Bei 170° gibt die Laevulose Wasser ab und verwa sich in *Laevulosan* $C^6H^{10}O^5$, welches in concentrirter w riger Lösung wieder zu Laevulose wird.

§ 81. HONIG. — MEL.

Die Honigbienen sammeln den von den Nectarien Blüthen abgesonderten und auch sonst ihnen zugänglichen zucker und verwandeln ihn durch einen besondern fer artigen Stoff in *Invertzucker*, welchem oft noch etwas u änderter Rohrzucker beigemischt bleibt. Ausserdem enthä Honig geringe Menge von Wachs, Farbstoff, Proteïnkör Spuren von riechenden Stoffen, von Säuren und Salzen; Pollenkörner finden sich, wie das Microscop zeigt, eingem Bei diesem Zusammenhange mit der Flora des betreff Landes ist es begreiflich, dass der Honig je nach der kunft, besonders in Geruch, Geschmack und Färbung schiedenheiten darbieten muss. Bienen, welche ausschlie mit Traubenzucker gefüttert werden, erzeugen weder Laev noch Rohrzucker; ihr Honig bleibt einfach Traubenzu Der Honig wird in der bei Wachs angegebenen Weise den Waben getrennt; zum pharmaceutischen Gebrauche vorzugsweise inländischer, da der gegenwärtig in sehr grösserer Menge besonders aus Cuba (Havanna) und Chi geführte Honig weit dunkler braun gefärbt zu sein pflegt sehr häufig auch schon in Gärung begriffen ist. Der falls in grosser Menge von Nordamerika (besonders den St New-York, Nordcarolina, Kentucky, Missouri, Tennessee lieferte Honig pflegt regelmässig mit Rohrzucker und S versetzt zu sein und zwar in solchem Grade, dass diese Zu leicht kenntlich sind.

Da die Laevulose nicht feste Form annimmt, sofer nicht ganz eigens getrocknet wird, im Gegentheil Wasse

Luft anzieht, so scheidet sich der im Honig mit ihr gemengte, immer bei weitem vorherrschende Traubenzucker und selbst der in kleiner Menge etwa vorhandene Rohrzucker nur langsam in krystallinischen Krusten ab, welche dann allerdings den grössten Theil der flüssig gebliebenen Laevulose so einschliessen, dass der Honig zur festen Masse erstarrt. Diese Erstarrungsfähigkeit des Honigs und in Folge deren seine Consistenz wechseln demnach sehr mit der Zeit, je nach der Temperatur und der Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft, sofern er nicht dicht verschlossen aufbewahrt wird. Das Licht befördert das Auskrystallisiren des Traubenzuckers. Der Honig darf jedenfalls nicht dünnflüssiger als ein richtig beschaffener Syrup sein; sein specifisches Gewicht beträgt $1{,}41$ bis $1{,}44$. Mit 3 Th. Wasser verdünnt liefert der Honig eine nicht ganz klare, Lackmuspapier schwach röthende Flüssigkeit, welche die Polarisationsebene stark nach links dreht. Die Lösung ist hauptsächlich wegen der Anwesenheit einer geringen, doch sehr wechselnden Menge eines Proteïnstoffes etwas trübe; die saure Reaction scheint meist von Milchsäure herzurühren.

Prüfung. Der Honig wird nicht selten mit künstlich dargestelltem *Traubenzucker* versetzt, welcher in der Regel geringe Mengen von Gyps und Dextrin enthält. Letzteres würde sich dadurch zu erkennen geben, dass die Lösung des Honigs in 3 Th. Wasser bei Verdünnung mit 10 Th. Weingeist (sp. G. $0{,}830$ bis $0{,}834$) weisse Flocken fallen lässt. Diese wären zu sammeln, mit dem verdünnten Weingeist auszuwaschen und näher zu prüfen.

Ausser aus Dextrin und Stärke könnten sie auch wohl aus Leim bestehen, welcher an den ammoniakalischen Zersetzungsproducten beim Erhitzen zu erkennen ist. Mit Wasser und Jod geschüttelt würde Dextrin eine röthliche bis violette oder, bei Gegenwart von Stärke, blaue Färbung hervorrufen. Gyps lässt sich der durch Einäscherung des Honigs erhaltenen Kohle oder Asche durch Wasser entziehen und in demselben durch Chlorbaryum und Ammoniumoxalat nachweisen. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dass der Gyps bei der Einäscherung in Schwefelcalcium übergehen würde, wenn dieses nicht durch Befeuchtung mit Salpetersäure verhindert wird. Im wässerigen Auszuge der Kohle oder Asche sind auch bei reinem Honig immer Spuren von Calcium aufzufinden, so dass hieraus allein nicht auf Zusatz von Dextrin geschlossen werden darf.

Durch reichliche Beimischung von *Traubenzucker* oder *Rohrzucker* in Syrupform müsste das Linksdrehungsvermögen des Honigs, sowie Geruch und Geschmack abgeschwächt werden.

Rohrzucker, welcher einigermassen reichlich zuge wäre, kann in dem Honig in der Art aufgefunden werden, die Menge des alkalischen Kupfertartrates bestimmt wird, we der Honig zu reduciren vermag. Wird derselbe nachher verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht der Rohrzucke Invertzucker über, welcher nun, im Gegensatze zum R zucker, eben so viel Kupferoxydul auszuscheiden vermag der Honig selbst. Mit Rohrzucker verfälschte Waare r cirt also mehr Kupferlösung, nachdem sie mit Säuren beha worden ist. Dabei ist nicht zu vergessen, dass eine ge Menge Rohrzucker im natürlichen unveränderten Honig s vorkommt; er könnte auch in Form von Rohrzuckerme zugesetzt sein.

Rohrzuckermelasse enthält Chlornatrium und Calciums verkohlt man Honig in der Art, dass man nach und nach k Portionen in eine glühende Platinschale fallen lässt und die Kohle nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure so erhält man im Filtrate schwache Reactionen auf Chlor Calcium, wenn reiner Honig vorlag. Enthielt derselbe ans liche Mengen Melasse, so wird salpetersaures Silber in sauren, Ammoniumoxalat im ammoniakalischen Filtrat reich Fällung hervorrufen.

Die Beimengung *fester Stoffe* erkennt man bei der dünnung des erwärmten Honigs mit 3 Th. Wasser und 10 Weingeist; der etwaige Absatz ist namentlich microscopis prüfen.

Der *Zuckergehalt* des Honigs kann in einfachster W bestimmt werden durch Verdünnung desselben mit dem dopp Gewichte Wasser. Die Flüssigkeit muss nun bei 15° ein Gew. von $1{,}_{101}$ bis $1{,}_{115}$ zeigen; erstere Zahl entspricht e Gehalte von 24 pC, die zweite einem solchen von 27 pC Zu Honigproben, welche bei angegebener Verdünnung jene s fischen Gewichte zeigen, würden also $3 \times 24 = 72$ und 3 = 81 pC Zucker enthalten. Zwischen diesen Procentz scheint wohl immer der Zuckergehalt des reinen Honig liegen; auf das Wasser kommen durchschnittlich 20 höchstens 26 pC.

Eine genauere quantitative Bestimmung des Zuckers sich durch Titriren mit alkalischem Kupfertartrat erreiche

Gereinigter Honig. — Mel depuratum.

Zum pharmaceutischen Gebrauche wird ein vollkom klarer Honig von etwas dünnerer Consistenz erfordert, we

i der Temperatur der Arbeitsräume nicht mehr Traubenzucker skrystallisiren lässt; diesen Anforderungen entspricht ein ecifisches Gewicht von $1{,}_{293}$ bei 60° oder $1{,}_{330}$ bei 17°.

In vielen Fällen genügt es, 3 Th. Honig mit 1 Th. Wasser z erwärmen, zu filtriren und nöthigenfalls etwas einzudampfen. Is Filtriren kann oftmals beschränkt oder umgangen werden, nn etwas Pfeifenerde in den erwärmten Honig eingerührt rd, die sich beim Erkalten unter Klärung der Flüssigkeit gut setzt. Bei der grossen Verschiedenheit der Honigsorten hren oft andere Reinigungsmethoden besser zum Ziele, so B. werden durch eine wässerige Auflösung von ungefähr Th. Gerbsäure aus 1000 Theilen Honig, der mit Wasser rdünnt ist, oft umfangreiche Flocken gefällt, nach deren Bestigung der klar filtrirte Honig sich nicht wieder trübt. ar der Zusatz von Gerbsäure durch Vorversuche richtig bessen, so ist das fertige Präparat frei davon. Nicht zu billigen i Zusatz von Eiweiss oder Leim, welche die Haltbarkeit des nigs beeinträchtigen; auch kann derselbe durch längere Einrkung von Wärme nur an Güte verlieren. Ganz unstatthaft i die Anwendung von Kalkhydrat, welches sich in Zuckersungen reichlich löst.

Der gereinigte Honig geht leichter in Gärung über als r unveränderte, was zum Theil mit der Verdünnung zummenhängt.

§ 82. ROHRZUCKER — SACCHARUM.

Vorkommen und Darstellung. Der Rohrzucker ist im lanzenreiche sehr verbreitet, in grösster Menge und Reinheit ohl in den Halmen des Zuckerrohres, den Wurzeln der Runlrüben, in den Stämmen einiger nordamericanischer Ahornten und mehrerer asiatischer Palmen. Für Europa kommen ir die beiden erstgenannten Quellen in Betracht; die grösste enge des Zuckers wird aus dem Zuckerrohre gewonnen und Europa eingeführt. Bedeutend geringer ist die Quantität des is Zuckerrüben im continentalen Europa selbst gewonnenen ickers.

Das Zuckerrohr liefert durch Auspressen einen Saft, welier durchschnittlich 18 pC Zucker und 81 pC Wasser enthält, dass auf Salze, Schleim, Eiweiss nur ungefähr 1 pC im inzen entfällt; nur eine ganz verschwindende Menge des ickers ist Invertzucker. Der Saft wird durch Kochen mit was Kalkmilch von Säuren, Proteïnstoffen und andern Beleitern des Zuckers gereinigt, die von dem grünen Schaume

befreite Flüssigkeit eingedampft und der Krystallisation ü lassen, indem man durch Rühren die Bildung grosser Krys verhindert und die Abscheidung der braunen Mutterlauge, *Melasse*, befördert. Nachdem diese aus den durchlöche Krystallisirgefässen abgetropft ist, bringt man den Zucker Rohzucker, Moscovade, Cassonade nach Europa. Hier er wieder aufgelöst, durch Eiweiss oder Blut geklärt, ver telst Knochenkohle entfärbt, filtrirt und in Vacuumpfannen weit eingedampft, dass der Zucker in den auf 80° gehalte Pfannen, in welche er ausgeschöpft wird, zu krystallisiren ginnt. Indem man durch Rühren die Bildung kleiner Krys befördert, lässt man die Temperatur auf 50° sinken und den Krystallbrei in die Zuckerbrotformen. Aus der S dieser letztern lässt man nach einem halben Tage die Mu lauge ab und beseitigt den nicht freiwillig abfliessenden derselben durch Centrifugalmaschinen und durch das Dec d. h. durch langsame Verdrängung vermittelst Wasser Zuckerlösung. Die ausgewaschenen Zuckerbrote werden schl lich getrocknet.

Weit umständlicher ist die Darstellung des Zuckers Rüben, da dieselben weniger reichhaltig sind und der Zu hier von weit mehr störenden Substanzen, Pectin, Eiw Salzen, begleitet ist als im Zuckerrohr. Die Ausbeute be durchschnittlich 8 bis 9 pC vom Gewichte der Zuckerrü Der Rübensaft wird gleichfalls mit Kalk behandelt, der Ue schuss desselben durch Kohlensäure ausgefällt, die Flüssi durch Kohle entfärbt und in Vacuumpfannen concentrirt, w infolge der Zersetzung der Proteïnsubstanzen Ammonia wickelung eintritt. Dem schliesslichen Einkochen bis Krystallisationspuncte geht eine nochmalige Filtration d Knochenkohle voraus. Je nach der Reinheit werden vers dene Sorten Zucker unterschieden, z. B. Raffinade, Melis, K zucker oder Lumpzucker, Farinzucker, Krystallzucker; Ka zucker in grossen, harten Krystallen wird nur aus Rohrzu gewonnen.

Die jährlich erzeugte Menge des Rohrzuckers beläuft auf mehr als 66 Millionen Centner, wovon der vierte Thei gefähr auf Cuba gewonnen wird. Der Rübenzucker be gegen 20 Mill. Centner.

Zusammensetzung.	12 C	144	42,11
	22 H	22	6,43
	11 O	176	51,46
$C^{12} H^{14} (OH)^8 O^3$		342	100,00

Gefunden von:

	LAVOISIER 1789	BERZELIUS 1813	LIEBIG 1834
C	28	41,48	42,30
H	8	7,05	6,45
O	64	51,47	51,25

Eigenschaften. Der Rohrzucker krystallisirt in grossen Gestalten des monoklinischen Systems von $1{,}_{595}$ spec. Gew. bei 15°.

1 Th. Zucker bedarf zur Auflösung an Wasser: $0{,}_{54}$ Th. bei 0°, $0{,}_{52}$ bei 15° und $0{,}_{21}$ Th. bei 50°. — 1 Th. Zucker erfordert zur Auflösung an Weingeist von 70 Volumprocenten Alkohol: $2{,}_{5}$ Th. bei 40° und $4{,}_{7}$ Th. bei 14°, sowie 106 Th. Weingeist von 90 Volumprocenten bei 14° und ungefähr 40 Th. bei 40°.

Die Auflösung des Zuckers in Wasser erfolgt unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung. 2 Th. Zucker gelöst in 1 Th. Wasser stellen eine neutrale Flüssigkeit von $1{,}_{330}$ spec. Gew. dar, welche sich in allen Verhältnissen klar mit Weingeist von 86 Gewichtsprocenten mischt. 3 Vol. der eben erwähnten wässerigen Zuckerlösung bewirken selbst bei einmaligem Aufkochen mit 1 Vol. alkalischer (Fehling'scher) Kupferlösung (§ 79) keine Ausscheidung von Kupferoxydul und ebenso wenig wirkt der Rohrzucker reducirend auf Silbernitrat, Wismuttartrat oder Quecksilberjodid (s. bei Traubenzucker).

Die Auflösungen des Rohrzuckers drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Bei 100° bleibt der Rohrzucker unverändert, bei 160° schmilzt er und erstarrt bei der Abkühlung zu einer rissigen, glasartigen schwach bräunlichen Masse, welche bei längerer Aufbewahrung wieder klein krystallinisch und daher trübe wird. Findet die Erhitzung des Zuckers unter Zusatz von etwas Wasser statt, so erhält man eine hygroscopische, nicht rissige, amorphe Masse, den sogenannten *Gerstenzucker*, welcher ebenfalls nach einiger Zeit wieder körnig-krystallinisches Gefüge annimmt.

Auf 180° erhitzt, spaltet sich der Rohrzucker in Traubenzucker (Dextrose) $C^6H^{12}O^6$ und Laevulosan $C^6H^{10}O^5$, von 200° ab verwandeln sich beide unter Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe in *Caramel*, ein dunkelbraunes Gemenge verschiedener Körper, deren procentische Zusammensetzung der Formel $C^4H^6O^3$ zu entsprechen scheint. Der Caramel schmeckt bitterlich und ist unfähig, durch Wasseraufnahme wieder in Zucker überzugehen. In noch höherer Temperatur bläht sich der Zucker sehr stark auf und gibt sehr zahlreiche Producte,

namentlich Sumpfgas CH^4, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ald
Essigsäure, Aceton. Hierbei bleibt eine lockere, glänzende
schwer ganz zu verbrennende Kohle übrig.

Während der wasserfreie Traubenzucker sich in der
ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure löst, färbt
der Rohrzucker, selbst wenn man ihn als feines Pulver i
ringer Menge auf kalte Schwefelsäure streut, nach einer St
schon braun, dann schwarz. Durch verdünnte Säure von
niger als 10 pC SO^4H^2 wird er rasch in der Wärme,
samer in der Kälte in gleich viel Molecüle Traubenzucker
Laevulose (§ 80) zerlegt. Auch die übrigen Mineralsäure
wie die stärkern organischen Säuren vermögen gleich zu wi
Die Fermente führen den Rohrzucker ebenfalls in jene b
Zuckerarten über, welche erst fähig sind, der Gährung z
terliegen.

Wird der Zucker mit mässig concentrirten Mineralsä
gekocht, so scheiden sich braune Flocken, die sogenan
Huminsubstanzen und *Ulminsubstanzen*, ab; Schwefels
von nur 2 pC Säuregehalt bräunt den Zucker schon bei
ähnlich wirkt auch Oxalsäure, welche man mit Zuckerlö
im Wasserbade abdampft. Traubenzucker, Milchzucker
Gummi verhalten sich gleich. Auch durch siedende Aetzl
wird der Rohrzucker braun und schwarz; Ammoniak, das
mit demselben in eine Röhre einschliesst und im Wasser
erwärmt, färbt denselben ebenfalls braun.

Durch Kochen des Zuckers mit Salpetersäure von
gefähr $1{,}_{30}$ spec. Gewicht entstehen besonders Zucker
$C^4H^4(OH)^4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$, Oxalsäure und Kohlensäure, auch Sp
von Weinsäure, neben den niedrigen Oxydationsstufen
Stickstoffes. Lässt man nur 3 Th. Salpetersäure von $1{,}_{2}$
1 Th. Zucker einwirken und dabei die Temperatur
nicht überschreiten, so entsteht fast nur Zuckersäure und
Oxalsäure.

Barytwasser gibt mit 50-procentiger Rohrzuckerlö
Krystalle $C^{12}H^{20}BaO^{11} + OH^2$; mischt man Zuckerlösun
Kalkmilch, filtrirt, setzt noch mehr Zuckerlösung und Wein
hinzu, so fällt die amorphe Verbindung $C^{12}H^{20}CaO^{11}$ +
nieder, welche sich nach dem Trocknen wieder in Wasser
löst, beim Erhitzen aber die Verbindung $C^{12}H^{16}Ca^3O$
$3OH^2$ ausscheidet.

Zuckerlösungen wirken auf metallisches Blei und Blei
ein; vermischt man Bleiessig mit soviel Ammoniak, als er
Trübung verträgt und tropft Zuckerlösung dazu, so erhält
den gallertartigen Niederschlag $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11} + OH^2$,

der sich in kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in Krystallwarzen anschiesst.

Im Rohrzucker können die Wasserstoffatome von 8 Hydroxylgruppen durch Säureradicale vertreten werden, wodurch amorphe unlösliche Ester entstehen; Essigsäureanhydrid liefert bei 160° die Verbindung $C^{12} H^{14} (O C^2 H^3 O)^8 O^3$, welche durch Wasser in Invertzucker und Essigsäure zerlegt wird.

Prüfung. Weisse trockene Zuckersorten, wie sie zum pharmaceutischen Gebrauche allein zulässig sind, liefern mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser ohne Rückstand einen farblosen klaren, neutralen Syrup von den oben angegebenen Eigenschaften. Solchen Sorten, welche nicht vollkommen rein weiss sind, hilft die Industrie durch Zusatz geringer Mengen Ultramarin, Indigo, Smalte oder Berlinerblau nach, welche sich bei der Auflösung etwas grösserer Mengen Zucker allmählich, oft äusserst langsam, absetzen. Diese Zusätze können der Natur der Sache nach nur höchst unbedeutend sein, so dass sie kaum in Betracht kommen, wenn der Zucker sonst rein ist. Doch kann durch Ultramarin Schwefelwasserstoff entwickelt werden, wenn damit verunreinigter Zucker z. B. mit sauren Fruchtsäften verarbeitet wird.

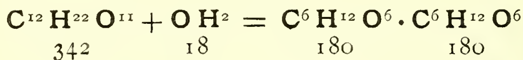
Die Preisverhältnisse erlauben kaum einen betrügerischen Zusatz von Traubenzucker oder Milchzucker zu Rohrzucker bester Sorte, da diese Zuckerarten in genügender Reinheit gewöhnlich nicht billiger zu haben sind, als Rohrzucker. Gepulvertem Rohrzucker könnten allerdings z. B. billigere Traubenzuckersorten beigemischt werden. Dieselben wären durch ihr Reductionsvermögen (s. bei Traubenzucker) zu erkennen.

Tropft man zu einer kochenden, mit sehr wenig Ammoniak versetzten Rohrzuckerlösung eine Auflösung von 1 Silbernitrat in ungefähr 100 Th. Wasser, so entsteht keine Veränderung, aber bei Gegenwart von nur 2 pC Milchzucker oder Traubenzucker färbt sich die Flüssigkeit braun und nach kurzem setzt sich daraus Silber ab.

Dextrin würde sich bei der Vermischung concentrirter Zuckerlösung mit Weingeist abscheiden und wäre nach dem Abtropfen und Abdunsten des Weingeistes mit Jodwasser zu prüfen, wodurch es eine röthliche bis violette Farbe annimmt.

Soll der Zucker quantitativ bestimmt werden, so muss man ihn in Invertzucker überführen und mit alkalischem Kupfertartrat titriren. Man löst eine genau zu bestimmende Menge Zucker (nicht viel mehr als 1 g) in ungefähr 150 cc Wasser, fügt 10 Tropfen Salzsäure von $1_{,11}$ sp. G. zu und erwärmt im Wasserbade eine halbe Stunde lang. Nach dem Erkalten neutrali-

sirt man mit Soda und verdünnt auf 200 cc. Verwendet n
nun 10 cc FEHLING'scher Lösung, so zeigen diese 0,0475 Ro
zucker an, welche in dem zur Titrirung verbrauchten Vol
der obigen Zuckerlösung enthalten waren. Hieraus berech
man den Gehalt der letztern. 1 Mol. Rohrzucker liefert
der Inversion 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Laevulose



$$\underset{342}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{18}{OH^2} = \underset{180}{C^6H^{12}O^6} \cdot \underset{180}{C^6H^{12}O^6}$$

Laevulose wirkt gleich auf die alkalische Kupferlösu
wie der Traubenzucker, daher der Verbrauch von 10 cc I
sung (nach p. 225) 0,050 g Invertzucker anzeigt. Dieser Me
entsprechen 0,0475 g Rohrzucker: 360 : 342 = 0,05 : 0,0475.

Bei der Ausführung dieser Prüfung erwärmt man
Kupferlösung in einer Porzellanschale zum ruhigen Kochen,
dass nur der Grund derselben, nicht der Rand über der Fl
sigkeit von einer schwachen Flamme getroffen wird, und b
aus der Bürette langsam Zuckerlösung zu, so lange noch ge
grünliche Wölkchen von Kupferoxydulhydrat erscheinen.

Geschichte. Das Zuckerrohr ist in Indien einheimisch
der Name Zucker selbst stammt aus der Sanskritsprache.
wohl dem griechischen Alterthum nicht ganz unbekannt, gelan
der Zucker doch erst viel später, vermuthlich nur als Heil
tel, etwas regelmässiger nach Europa und wurde in den Mit
meerländern auch erzeugt. Die Pharmacie des Mittelalt
führte mehrere verschiedene Zuckersorten, z. B. maltesisc
(Saccharum melitense), Saccharum Madeirense, lange Zeit a
solchen von der Insel S. Thomé im Busen von Guinea (Sacc
rum Thomasinum). Von dem arabischen Worte Kand ab
leitet, hiess, wie übrigens heute noch, eine Zuckersorte
grossen Krystallen Saccharum candum. Nach einem persisc
Ausdrucke Tabarzadh, welcher eigentlich Steinsalz bedeu
wurde Saccharum Tabarzed, vermuthlich dem Candiszucker
ähnlich, unterschieden. Bisweilen hiess der Zucker in gros
Krystallen, welche vielleicht in der That aus Indien kan
geradezu Sal indum. Penidiumzucker hiess der Gerstenzuc
den man auch wohl durch Schmelzen mit etwas Weinstei
Folge theilweiser Inversion dauernder in amorphen Zustand ü
geführt hatte. Kurz nach der Entdeckung Americas wurde
Zuckerrohr dorthin verpflanzt und heute liefert die neue V
mehr Zucker als die Heimat des Zuckerrohres. OLIVIER
SERRES hatte zwar 1705 den Zucker in der Runkelrübe
kannt, aber erst MARGGRAF gab 1747 den Anstoss zur Rüb
zucker-Industrie.

ACHARD betrieb 1796 zuerst eine Rübenzuckerfabrik zu
nern in Schlesien.

ZUCKERSYRUP. — SYRUPUS SIMPLEX.

Von dem arabischen Worte *Scherab*, Getränke, abgeleitet, zeichnet man seit dem Mittelalter concentrirte Zuckerlösungen s Syrup. Von passendster Consistenz wird der einfache rup erhalten durch Auflösung von 64 bis 65 Th. Zucker in viel Wasser, dass 100 Th. erhalten werden. Syrup nach sterem Verhältnisse zeigt bei $17,_{5}$° ein spec. G. von $1,_{314}$, Syrup n 65 pC ein solches von $1,_{320}$. Nimmt man 18 Zucker auf 10 Wasr, so enthält der Syrup $64,_{28}$ pC Zucker; sp. G. = $1,_{315}$. Da $35,_{72}$ asser genügen, um $64,_{28}$ Zucker aufzunehmen, so ist die Anendung gelinder Wärme nur erforderlich, um die Arbeit zu schleunigen, was bei der Temperatur des Wasserbades leicht reicht wird. Das Aufkochen war üblich und nützlich in einer it, wo der Zucker weniger rein zu haben war. Um den rup zu klären, setzte man dann wohl auch Eiweiss dazu. urch längeres Kochen wird schon eine Inversion des Zuckers oben) herbeigeführt, die Haltbarkeit des Syrups also insofern rmindert, als der Traubenzucker, nicht der Rohrzucker, rect in Gärung überzugehen im Stande ist.

Die übrigen Syrupe werden erhalten durch Auflösung bemmter Mengen von Zucker in Flüssigkeiten, welche durch ufguss oder Abkochung nach bestimmter Vorschrift eigens rgestellt werden. Gewöhnlich wird dasselbe Verhältniss des ickers zum Lösungsmittel genommen wie bei Syrupus simplex. e vollkommene Klarheit der zusammengesetzten Syrupe muss ırch vorherige Filtration der Flüssigkeiten erreicht werden, elche den Zucker aufnehmen sollen, nicht durch Kochen des yrups. Am zweckmässigsten giesst man anfangs nur einen heil der Flüssigkeit auf den Zucker und lässt ihn zerfallen, evor die ganze Menge derselben beigefügt wird. Manche eser Syrupe sind weit mehr geneigt, in Gärung zu gerathen, s die reine Zuckerlösung; sie müssen daher vor Luftzutritt eschützt, möglichst kühl aufbewahrt werden. So besonders er eiweisshaltige *Mandelsyrup*, der auch im Gegensatze zu en übrigen Syrupen seiner Natur nach nicht klar sein kann.

Dem *Himbeersyrup* wird bisweilen durch fremde Farben, esonders Anilinfarben, nachgeholfen. Manche solche Farben ehen beim Schütteln in Aether, Benzin oder Chloroform über, as bei dem Farbestoff der Himbeere nicht der Fall ist. Hin-

gegen zeigt sich derselbe der Salpetersäure von 1,18 spec. G gegenüber sehr widerstandsfähig; ein Gemenge von gleich Himbeersyrup und Säure entfärbt sich erst nach Mona Durch 1 Th. Bleiessig verdünnt mit 2 Th. Weingeist, v der Farbstoff von 1 Th. Himbeersyrup gefällt; das Filtrat nur roth gefärbt, wenn fremde Farbstoffe vorhanden sind.

§. 83. MILCHZUCKER — SACCHARUM LACTIS.

Vorkommen. Die Milch der Säugethiere enthält 3 bis 7 Milchzucker. Der westindische Baum *Achras Sapota* L, des als Obst sehr beliebte Frucht reich an Milchzucker sein s wäre das einzige Beispiel von dessen Vorkommen im Pflanz reiche.

Darstellung. In grösserer Menge wird der Milchzuc in den Schweizerischen Kantonen Bern und Luzern aus Mol dargestellt, indem dieselben zunächst in den einzelnen Se hütten zur Syrupsconsistenz eingedampft werden, worauf Theil des Zuckers auskrystallisirt und die Mutterlauge für s weiter concentrirt wird. Die Rohwaare, Zuckersand gena ist von sehr wechselnder, oft ziemlich schlechter Beschaffen und wird durch einige wenige grössere Fabrikanten verarbei Dieselben lösen den Rohzucker im doppelten Gewichte koch den Wassers auf und beseitigen die Unreinigkeiten durch schäumen und durch geringen Zusatz von Alaun. Die conc trirte Zuckerlösung wird in kupfernen Kesseln zur Krystallisat hingesetzt, welche selbst im Spätjahr nur langsam von stat geht. An hölzerne Wände setzt sich der Milchzucker so an, dass dergleichen Gefässe zur Krystallisation untauglich si Indem man in die Kessel Holzstäbchen einhängt, erhält n grosse Krystall-Stalaktiten sowohl als dicke Krusten an Wandungen. Dieser käufliche Milchzucker ist weiss oder nur sehr schwach gelblicher Farbe, so dass er ohne weit Reinigung benutzt werden kann. Durch Umkrystallisiren 3 Th. kochenden Wassers und Behandlung mit Kohle wird völlig gereinigt.

Die Gesammtmenge des jährlich auf den Markt gelang den Milchzuckers dürfte kaum 30 000 Kilogr. betragen.

Zusammensetzung:

	12 C	144	
	22 H	22	95,0
	11 O	176	
	OH^2	18	5,0
$C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2$		360	100,0

Eigenschaften. Der Milchzucker bildet Krystalle des rhombischen Systems von $1{,}_{543}$ spec. Gew. bei 14°, deren Härte sich der des Kalkspaths nähert; zwischen den Zähnen knirschen dieselben. Bei 15° löst sich der Milchzucker in 7 Th., bei 100° im gleichen Gewichte Wasser zu schwach süss schmeckenden Flüssigkeiten, welche nicht die Syrupsconsistenz gleich concentrirter Lösungen des Rohrzuckers oder Traubenzuckers zeigen und die Polarisationsebene nach rechts drehen. Ihr Drehungsvermögen ist nahezu demjenigen gekochter Traubenzuckerlösungen gleich, jedoch sehr von der Temperatur abhängig. Zu Reagentien verhalten sich die Milchzuckerlösungen wie die des Traubenzuckers; nur nimmt der Niederschlag, welchen die ersteren in ammoniakhaltigem Bleiessig erzeugen, beim Kochen nicht rothe Farbe an. In absolutem Alcohol ist der Milchzucker gar nicht und auch in verdünntem Weingeist nur wenig löslich.

Auf alkalisches Kupfertartrat wirkt der Milchzucker ähnlich wie der Traubenzucker. Zur Reduction des in 10 CC der § 79 angegebenen (FEHLING'schen) Lösung enthaltenen Kupferoxyds sind $0{,}_{067}$ Gr. Milchzucker, aber nur $0{,}_{050}$ Gr. Traubenzucker erforderlich.

Selbst bei langem Verweilen in der Temperatur des Wasserbades verändert sich der Milchzucker nicht; bei 130°, rascher bei 140°, verliert er ohne zu schmelzen 5 pC Wasser; die zurückbleibende Verbindung $C^{12} H^{22} O^{11}$ krystallisirt aus Wasser wieder als unveränderter Milchzucker, färbt sich aber für sich auf 150° bis 160° erhitzt gelblich bis bräunlich und wird zn *Lactocaramel* $C^{12} H^{20} O^{10}$, welches nicht wieder in Milchzucker zurückverwandelt werden kann. Streut man gepulverten Milchzucker auf concentrirte kalte Schwefelsäure, so färbt er sich anfangs nicht, nach und nach aber tritt, selbst bei 0° in offenem sowohl als in geschlossenem Gefässe Braunfärbung ein. Man kann sogar in der Kälte etwas grössere Mengen Milchzucker in die Säure eintragen, ohne dass sich das sogleich zu zähen Klumpen zusammenbackende Milchzuckerpulver färbt; aber nach wenigen Stunden wird das Gemenge schwarzbraun. Mit warmer Schwefelsäure färbt sich der Milchzucker rasch; er bildet damit keine Verbindung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, auch wohl unter dem Einflusse der Gärung wird der Milchzucker in Galactose (*Lactose*) und Traubenzucker zerlegt. Erstere ist leicht krystallisirbar und von gleicher Zusammensetzung wie der Traubenzucker. Durch Salpetersäure wird die Lactose zu Schleimsäure $C^4 H^4 (O H)^4 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$, der Traubenzucker zu Zuckersäure

oxydirt, welche mit der Schleimsäure isomer ist; da sich
tere in kaltem Wasser nicht auflöst, wohl aber die Zu
säure, so sind diese beiden Säuren leicht zu trennen.
gleicher Behandlung des Rohrzuckers und des Traubenzu
entsteht keine Schleimsäure. Werden Zuckersäure und Sch
säure noch weiter mit Salpetersäure gekocht, so liefer
Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Milchzucker nicht
Essigsäureanhydrid zu dem Ester $C^{12} H^{14} (C^2 H^3 O)^8 O^{11}$.

Eine nur 10 pC Milchzucker enthaltende Lösung
Milchzuckers wird durch Hefe bei 30° in alcoholische Gä
versetzt, nachdem sie zuvor in Lactose und Traubenzu
verwandelt ist. Die gegorene Flüssigkeit besitzt einen e
thümlichen Geruch und Geschmack, wenn nicht reine M
zuckerlösung, sondern Molke dazu genommen wird, wie e
Fall ist bei der gegorenen Stutenmilch, dem *Kumis.*
lösungen, welche reicher an Milchzucker sind, liefern beso
bei der in Gegenwart von Proteïnstoffen vor sich gehe
Gährung Milchsäure (§ 53), auch wohl Mannit.

Prüfung. Der Milchzucker ist so wenig löslich in ka
Wasser, dass man ihm durch Schütteln mit möglichst kl
Mengen Wasser Rohrzucker und Traubenzucker, welche
beigemischt wären, entziehen kann. Das hohe spec. Gew
der stark süsse Geschmack und die Syrupsconsistenz der
lösung würden auf Rohrzucker deuten. Nach dem Eindam
desselben wäre durch Auskochen mit wenig Alcohol vo
Gewichtsprocenten der Traubenzucker auszuziehen und
rückbleibender Rohrzucker ferner an der nach einer St
eintretenden Schwärzung zu erkennen, welche er, in sehr fe
Pulver auf concentrirte Schwefelsäure gestreut, darbieten w
Man kann in dieser Weise auch direct Rohrzucker in M
zucker auffinden, selbst wenn von ersterem nur 4 pC beigem
sind. Zu diesem Zwecke rührt man einige Decigramme d
prüfenden Milchzuckers mit 2 Grammen concentrirter Schw
säure in einem Reagircylinder zusammen, welcher in ka
Wasser steckt. Ein zweiter Cylinder wird in genau derse
Art mit reinem Milchzucker beschickt. Nach zwei Stunde
der Milchzucker kaum gefärbt, die Säure hell braunröth
während die Milchzuckerklümpchen, welche auch nur 4
Rohrzucker enthalten haben, so gut wie die Säure br
schwarz gefärbt sind. Nach weitern zwei Stunden nimmt je
auch der reine Milchzucker die gleiche Farbe an.

Diese Prüfung kann ferner in nachstehender Art ver
ständigt werden. Wird ein wenig Milchzucker mit concentr

Schwefelsäure in einer Porzellanschale zusammengerieben und eine Spur Veratrin beigefügt, so nimmt das Gemisch erst gelbe, dann rothe und endlich violettrothe Farbe an. Waren aber dem Milchzucker auch nur 4 pC Rohrzucker beigemischt, so bietet das Gemenge gelbe, grüne, blaue und erst zuletzt röthlich violette Färbungen dar. Traubenzucker verhält sich bei dieser Probe wie Rohrzucker.

Geschichte. Unter dem Namen Manna seu nitrum serilactis wurde der Milchzucker 1619 zuerst von FABRIZIO BARTOLETTI in Bologna und Mantua bemerkt, 1684 von MICHAEL ETTMÜLLER in Leipzig dargestellt und durch den Venetianer LUIGI TESTI 1698 in die Medicin eingeführt. Im Kanton Bern in der Schweiz wurde schon 1766 Milchzucker in grösserer Menge fabricirt. KUNKEL zeigte gegen Ende des XVII. Jahrhunderts, dass sich aus Molke Weingeist gewinnen lasse, und J. G. GMELIN in Petersburg machte 1732 auf den Kumis der Kalmücken aufmerksam; bei den mongolischen Völkern Ostasiens waren Getränke aus gegorener Stutenmilch, sogar daraus destillirter Branntwein, im XIII. Jahrhundert und ohne Zweifel schon weit früher im Gebrauche.

§ 84. ARABIN. — GUMMI ARABICUM.

Das officinelle Gummi tritt in reichlicher Menge aus der Rinde von Acacia-Arten des obern Nilgebietes aus, vorzüglich in Kordofan an *Acacia Senegal* WILLD. (Acacia *Verek* GUILL. et PERROTTET), ohne dass man nöthig hätte, die Bäume anzuschneiden. Arabien liefert heutzutage kein Gummi, wohl aber Australien, das Capland, Senegambien; keine dieser Sorten stimmt aber völlig mit dem Kordofangummi, dem sogenannten arabischen Gummi oder *Arabin*, überein. Doch sind die Eigenschaften der schönsten Sorten des Senegalgummis, von der äusserlichen Verschiedenheit abgesehen, so übereinstimmend mit denen des arabischen (kordofanischen) Gummis, dass es als gleichwerthig zu erachten ist.

Das Gummi bildet in den ausgesuchtesten Stücken formlose weisse, rundliche, weniger häufig wurmförmige Massen, deren Durchsichtigkeit nur durch die äusserst zahlreichen Ritzchen beeinträchtigt ist, welche besonders die äusseren Theile der Stücke durchsetzen. Diese bedingen die grosse Leichtigkeit mit welcher sich das Gummi, besonders nach dem Trocknen in gelinder Wärme, in kantige Splitter zerbröckeln

lässt. Geringere Sorten des Gummis bieten, abgesehen fremden Beimengungen, bräunlich, gelblich oder röthlich färbte Stücke dar.

Zusammensetzung: Lufttrockenes Gummi:

12 C	144		
22 H	22	342	86,37
11 O	176		
3 OH^2	54	54	13,63
$C^{12} H^{22} O^{11} + 3 OH^2$		396	100,00

bei 100° getrocknet:

12 C	144	42,1
22 H	22	6,4
11 O	176	51,5
$C^{12} H^{22} O^{11}$	342	100,0

Eigenschaften. Das specifische Gewicht des lufttrock Gummis ist = 1,487, das des rasch bei 100° getrockn = 1,525; der Unterschied lässt sich durch Chloroform ve schaulichen, indem lufttrockenes Gummi darauf schwimmt, wässertes untersinkt. Bei 100° gibt das Gummi 3 OH^2 ab nimmt dieses Wasser unter den gewöhnlichen Umständen sehr wieder aus der Luft auf. Rührt man es nach dem Troc bei 100° mit dem dopoelten Gewichte Wasser zusammen tritt eine sehr merkliche Temperaturerhöhung ein. Lässt das Gummi wochenlang im Wasserbade unter Abschluss bei Zutritt der Luft verweilen, so erweicht es anfangs e wird dann sehr bröckelig, bräunt sich und entwickelt einen schwachen empyreumatischen Geruch; bleibt es monat einer 98° durchaus nicht übersteigenden Temperatur a setzt, so wird es zuletzt schwarz, ohne jedoch weiter an wicht zu verlieren. Während einiger Stunden auf 150° er gibt bei 90° bis 100° getrocknetes Gummi OH^2 ab, so seine Formel nunmehr $C^6 H^{10} O^5$ oder ein Multiplum davo Hierbei büsst das Gummi einigermassen seine Löslichkeit es quillt in Wasser auf, geht aber nicht mehr ganz in sung. 5 Theile unverändertes Gummi lösen sich bei 15° langsam, ohne erhebliche Quellung oder Temperaturände in 4 Th. Wasser zu einem zähen Schleime, welcher Lakmustinctur sehr entschieden röthet. Mit seinem dopp Gewichte Wasser bildet bei 100° getrocknetes Gummi Schleim von 1,148 spec. Gew.; eine Auflösung in 3 Th. W lässt sich eben noch gut filtriren.

Die Gummilösungen drehen die Polarisationsebene links. Ausnahmen siehe S. 245 und 256.

Das Gummi ist nur in wässerigen Flüssigkeiten löslich, von Glycerin werden Gummistückchen nicht aufgelöst, obwohl Gummischleim sich klar mit ersterem mischt und dieses Gemenge ohne Trübung eingedampft werden kann. Weingeist, welcher 52 oder mehr Gewichtsprocente Alcohol enthält, nimmt kein Gummi auf, schwächerer Weingeist zeigt ein im Verhältnisse des Wassergehaltes zunehmendes Lösungsvermögen.

Wässerige Auflösungen der Metallsalze erzeugen mit Ausnahme des Bleiessigs keine Niederschläge im Gummischleim. Die blauen Kupferlösungen nehmen mit demselben vermischt grüne Farbe an; verdünnt man eine solche Lösung bis eben zur Farblosigkeit, so wird sie auf Zusatz von Kali wieder blau. In concentrirten Lösungen entsteht ein gallertartiger blauer Niederschlag.

Mit Kupferoxydammoniak mischt sich concentrirte Gummilösung klar; sie veranlasst aber die Ausscheidung mancher Substanzen aus ihren Lösungen, z. B. der Silicate und Borate des Natriums; auch die Auflösungen von Ferrisalzen und Albumin werden durch Gummischleim gefällt. Mit neutralem Bleiacetat in wässeriger Lösung mischt sich derselbe in allen Verhältnissen klar und zwar auch dann, wenn die saure Reaction des Schleimes vorher, z. B. durch Digestion mit Kreide, beseitigt wurde. Bleiessig hingegen erzeugt einen Niederschlag $(C^{12}H^{21}O^{11})^2Pb$, welcher noch als deutliche Trübung, besonders beim Erwärmen erscheint, wenn auch nur noch 1 Theil Gummi in 10 000 Th. Wasser vorhanden ist. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser zeigt sich der Niederschlag keineswegs unlöslich; man kann ihn mit Schwefelwasserstoff nicht zerlegen, da das Schwefelblei mit brauner Farbe in der ausgeschiedenen Arabinsäure suspendirt bleibt und durch das Filtrum geht. Ebenso verhält sich auch die Kupferverbindung.

Gummischleim wird selbst in der Wärme durch Aetzlauge nicht gebräunt. Der in alkalischem Kupfertartrat entstehende blaue Niederschlag färbt sich selbst bei Siedhitze in der Flüssigkeit weder schwarz noch roth; durch reines Gummi wird kein Kupferoxydul abgeschieden. Doch scheint in geringen Gummisorten eine Spur Traubenzucker vorzukommen.

Auch auf Wismuttartrat und Jodquecksilber (vergl. § 285) wirkt Gummilösung nicht reducirend.

Jod wird von Gummischleim in geringer Menge aufgenommen, indem er sich bräunlich färbt.

Streut man dünne Gummisplitter auf concentrirte Schwefelsäure, so färben sich die Säure und das Gummi in kürzester Zeit schwarz; ebenso wirkt Ammoniak, welches man in geschlossenem Rohre mit Gummi im Wasserbade erwärmt. Da-

gegen kann concentrirte Schwefelsäure mit Gummischleim schichtet werden, ohne dass derselbe sich sogleich färbt. einem Tage ist das Gemisch braun und nun ohne Trü mit Weingeist mischbar.

Die ausgesuchtesten Stücke Gummi geben 2,7 bis 4 Asche, aus Carbonaten des Calciums, Magnesiums und Ka bestehend; Phosphate fehlen. In Gummilösung lässt sicl Gegenwart des Calciums durch Neutralisation mit Ammo und Zusatz von Ammoniumoxalat darthun; im Filtrate hierauf durch Ammoniumphosphat Magnesium-Ammonium phat gefällt. Wird concentrirter Gummischleim mit Essigs oder Salzsäure gemischt und der Dialyse unterworfen, so lingt es, das Calcium und Magnesium aus dem Schleime zunehmen. Der letztere, durch Alcohol gefällt, ausgewas bis er keine Essigsäure oder Salzsäure mehr enthält, löst nach dem Abpressen des Alcohols in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, welche nunmehr in Boraxlösung, Natı silicat, Eisenchlorid keine Niederschläge erzeugt. Wird saure Auflösung wieder durch Alcohol gefällt und der Ni schlag, den man als *Arabinsäure* bezeichnet, gepresst, so er sich in Wasser wieder auf; diese Lösung kann selbst Weingeist verdünnt werden ohne sich zu trüben. Troc man jedoch die Arabinsäure auch nur bei Mittelwärme ode 100°, so büsst sie ihre Löslichkeit ein; sie quillt dan Wasser nur noch auf. Doch gelingt es, aus einem län Zeit auf 100° erwärmten Gummischleime Arabinsäure a scheiden, welche selbst nach dem Trocknen im Wasser noch löslich bleibt. 100 Theile derselben werden neutra durch 3,39 Th. K O H. Andererseits verliert die aus vo erhitztem Gummi dargestellte Arabinsäure schon während Auswaschens mit Alcohol die Fähigkeit, sich wieder in Wa aufzulösen *(Metagummisäure)*.

Bei 100° getrocknet bildet die Arabinsäure eine farb Masse von der Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11}$. Die unlös Form derselben löst sich in Wasser wieder auf, welches geringe Menge Kali, Natron, Baryt oder Kalk enthält. Die Hülfe des letztern dargestellte Lösung verhält sich wie Gu schleim. Das natürliche Gummi ist daher der Hauptsache als ein saures Calciumsalz der Arabinsäure zu betrachten. Verbindung $(C^{12}H^{21}O^{11})^2Ca + 3(C^{12}H^{22}O^{11} + 5OH^2)$ w beim Einäschern 4,95 pC Calciumcarbonat hinterlassen, reic so viel als das Gummi in der That gibt. Demnach könnt scheinen, als sei die Auflöslichkeit der Arabinsäure durch Gehalt des Gummis an Calcium, Kalium und Magnesium dingt; es gibt aber auch Gummiarten, welche bei fast völ

slichkeit gleichwohl dieselbe Menge Asche liefern, wie das eicht lösliche arabische Gummi.

Gummi wird durch Kochen mit Salpetersäure von unge- 1,25 sp. G. in Schleimsäure, Zuckersäure, Oxalsäure und nsäure übergefürt; das Maximum der Schleimsäure beträgt C des Gummis. Mit rauchender Salpetersäure liefert es artige, zum Theil in starkem Alcohol lösliche Verbin- gen.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man dem Gummi neben unkrystallisirbarem Zucker die *Arabi-* $C^6H^{12}O^6$, eine in Krystallen des rhombischen Systems etende, rechts drehende Zuckerart. Lässt man sehr lang- concentrirten Gummischleim auf kalte concentrirte Schwefel- e fliessen, so scheidet sich die unlösliche Form der Arabin- e, die sogenannte Metagummisäure, an der Oberfläche aus.

Dem hier beschriebenen Arabin mehr oder weniger ähn- Substanzen sind im Pflanzenreiche weit verbreitet. Es Gummiarten, welche sich nur durch ein entgegengesetztes tionsvermögen unterscheiden; solche rechts drehende Gummi- n liefern durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die- Arabinose wie das gewöhnliche links drehende arabische mmi. Andere dagegen quellen in Wasser nur auf; einzelne r letztern können löslich gemacht werden durch Erhitzung 100° oder durch Erwärmung mit alkalischem Wasser.

Manche Gummiarten unterscheiden sich wesentlich dadurch Arabin, dass sie durch neutrales essigsaures Blei schon gefällt werden; diesen als *Schleime* im engern Sinne be- neten Substanzen kommt, nach dem Trocknen bei 100°, Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ zu, so z. B. dem Schleime der Althaea- el, des Leinsamens, Quittensamens. Auch jene Schleim- n, welche in wenig Wasser nur aufquellen, ohne sich zu lösen, Traganthschleim, das sogenannte Bassoragummi, sind gleich mmengesetzt.

In Gummiharzen, z. B. in der Myrrhe, Asa foetida, kom- beide Arten von Gummi vor, ein durch neutrales Blei- at fällbarer Schleim sowohl, als auch ein Gummi, das erst h Bleiessig gefällt werden kann.

GUMMISCHLEIM. — MUCILAGO GUMMI ARABICI.

Zum officinellen Gebrauche dient die Auflösung des Gummis Th. Wasser. Dasselbe wird in lufttrockenen Stücken ver- let, rasch mit wenig Wasser abgewaschen und vermittelst

einer passenden Einrichtung unter die Oberfläche des Wa
eingesenkt. Dadurch erreicht man bei gewöhnlicher Tem
tur die Auflösung besser als durch Rühren oder Erwäi
Ein Sieb aus feinem Messingdraht gibt selbst bei Wasse
temperatur in einigen Tagen kein Metall an den Schleim

Dieser Schleim besitzt ein specifisches Gewicht von
bis $1_{,140}$ und zeigt das oben erwähnte Verhalten zu Reage
er ist dem Schimmeln auffallend wenig ausgesetzt, we
nicht weiter verdünnt wird. 10 g desselben erfordern zur
tralisation durchschnittlich $11_{,5}$ cc Zehntelnormalnatronlö
im WILD'schen Polaristrobometer drehte eine 50 mm dicke S
dieses officinellen Schleimes $4_{,3}$° nach links.

Die Prüfung des Gummischleimes kann sich besonde
Dextrin beziehen. Da dasselbe durch Jod gewöhnlich rö
oder violett gefärbt wird, so zeigt eine dextrinhaltige G
lösung, von welcher man eine Probe mit Jod und eine a
mit einer Auflösung von 1 Jod und 3 Jodkalium in 500 W
schüttelt, derartige Färbungen, welche gleich behandelte
Gummilösung nicht darbietet. Beim Erwärmen einer De
lösung mit alkalischem Kupfertartrat (§ 79) auf nur 80°
Kupferoxydul ausgeschieden. Da bisweilen im Gummi S
reducirender Substanzen vorkommen, so muss diese Pr
gleichzeitig mit einer Probe reinen Gummis ausgeführt we
Man löst die zu prüfende Waare und die zuverlässig
Probe in 4 Th. Wasser und mischt jede Lösung für sich
mittelst eines Glasstabes genau mit ungefähr $^1/_3$ Volum a
schem Kupfertartrat. Schon beim Stehen in der Kälte
sich der Unterschied bald sehr deutlich heraus, auch wen
wenige Procente Dextrin zugegen sind, noch mehr bei k
Verweilen im Wasserbad. Sollte hierbei auch das Gumn
die Kupferlösung wirken, so scheidet sich doch nicht
rothes Kupferoxydul aus. Dass die Kupferlösung für si
Wasserbade keine Veränderung erleidet, muss ebenfalls
einen gleichzeitigen Versuch festgestellt werden.

Geschichte. Das Gummi wurde im höchsten Alter
z. B. im XVII. Jahrhundert vor Chr., von den Aegypter
Nordostafrica geholt und in der Malerei verwendet; es hie
ihnen Kami, woraus die Griechen das Wort Kommi bil
welches den modernen Bezeichnungen zu Grunde liegt
frühen Mittelalter scheint es in der Pharmacie und Techn
ganzen wenig gebraucht worden zu sein. In der zweiten
des XV. Jahrhunderts begann das Senegalgummi nach E
zu gelangen, wodurch wohl überhaupt der Anfang eines
sern Verbrauchs des Gummis, besonders auch in der Te
angedeutet wird.

§ 85 STÄRKEMEHL. — AMYLUM.

Vorkommen und *Gewinnung*. Stärkemehl ist mit Ausnahme ezelner Abtheilungen der niedern Kryptogamen durch das ganze Pflanzenreich verbreitet und tritt in Wurzelbildungen (nollen, Wurzelstöcken) von Phanerogamen, in den Früchten (amen) der Getreidepflanzen und im Marke von Palmen so massenhaft auf, dass es leicht in genügender Reinheit aus den betreffenden Geweben herausgespült werden kann. Der feste Zellinhalt der Kartoffeln, des Reises und Weizens, des Markes der Sagopalmen, der Wurzelstöcke von Maranta, der Knollen von Manihot besteht zum weitaus grössten Theile aus Stärkemehl. Die Darstellung desselben gelingt um so vollständiger, je mehr die einzelnen Zellen zerrissen werden. Die weichen, saftigen Knollen und Wurzeln werden fein zerrieben, das Getreide in Wasser eingeweicht und zerquetscht, wodurch man nach dem Absieben gleichförmige breiige Massen erhält, aus welchen die Zellhäute durch Abschlämmen entfernt werden. Noch vollständigere Reinigung der Stärke, besonders auch von den Proteïnstoffen (Eiweiss, Kleber), erreicht man durch Herbeiführung der Gärung, von welcher das Stärkemehl bei richtiger Leitung des Processes kaum ergriffen wird. Dasselbe wird wiederholt mit Wasser angerührt, durch rasches Abziehen und Sieben von zufällig beigemischtem Sand und Erde getrennt, während leichtere und in Wasser lösliche Stoffe von dem bald zu Boden sinkenden Stärkemehle abgeschöpft werden.

Durch zweckmässige Aufeinanderfolge der einzelnen Theile dieser Behandlung gelingt es, das Stärkemehl sehr rein abzuscheiden. Schliesslich wird es bei einer 60° nicht überschreitenden Wärme getrocknet.

Zusammensetzung:

bei 100° getrocknete Stärke:			Lufttrockene Stärke:		
6 C	72	44,44			
10 H	10	6,17	$2\ C^6 H^{10} O^5$	324	85,8
5 O	80	49,39	$3\ O H^2$	54	14,2
$\mathbf{C^6 H^{10} O^5}$	162	100,00	$\mathbf{(C^6 H^{10} O^5)^2 + 3\ O H^2}$	378	100,0

Die Ergebnisse mancher Analysen stimmen besser mit folgenden Zahlen:

36 C	432	43,6			
62 H	62	6,3	$C^{36} H^{62} O^{31}$	990	82,1
31 O	496	50,1	$12\ O H^2$	216	17,9
	990	100,0		1206	100,0

Eigenschaften. Die Stärke ist ein glänzend weisses Pulv
in reinster Form ohne Geruch und Geschmack, durchschnittl
von $1{,}_{504}$ spec. Gew., welches sich nach Beseitigung des Wass
auf $1{,}_{60}$ erhöht.

Das Wasser tritt langsam aus beim Verweilen der Stä
über Schwefelsäure, rasch bei einer Temperatur von 100°
110°; es wird aber unter gewöhnlichen Umständen sehr b
und zwar, beim Anfeuchten grösserer Mengen, unter sehr fühlba
Wärmeentwickelung, wieder aufgenommen, so dass es zum We
des Stärkemehles gehört, wie das Krystallwasser der in r
thematisch bestimmten Formen auftretenden Körper zu dies
Im Gegensatze zum Amylum enthält z. B. das sonst gleich
sammengesetzte Inulin keine gleich bleibende Menge Wasse

Das Stärkemehl besteht aus Körnern, welche entwe
annähernd einer Kugel oder der Eiform entsprechen, oder a
in Folge von Abplattung gerundete Scheiben oder durch z
Theil ebene Flächen und gerade Kanten begrenzte Kugela
schnitte oder völlig polyëdrische Körper darstellen. Letzt
bilden häufig, in der Zelle zu mehreren fest aneinander gepre
zusammengesetzte Körner. Seltener sind stabförmige oder Dopp
keulen zu vergleichende Körner, welche in keiner käuflic
Stärkesorte vorkommen. In den verschiedenen Pflanzen
reichen die Körner sehr ungleiche Grösse bis zu etwa $^1/_5$ n
Der grösste Durchmesser der Stärkekörner aus der Karto
bleibt durchschnittlich wenig unter $^1/_{10}$ mm. Form und Grö
der Stärkekörner sind für manche Pflanzen bezeichnend.

Durch das Mikroskop unter Wasser betrachtet zeigen
etwas grössern Stärkekörner Schichten, welche nicht ge
concentrisch um einen Punct (Nabel, Centralhöhle, Kernspa
geordnet sind, der selbst bei kugeligen Formen nicht
Centrum der Masse einzunehmen pflegt. Die Schichten beru
auf verschiedener Dichtigkeit des Kornes in seinen einzel
Regionen und gelangen wohl deshalb zur Anschauung, weil
ungleiche Mengen Wasser einzulagern vermögen und dadu
verschiedene Lichtbrechung darbieten. Diese Unterschiede mac
sich andern Flüssigkeiten gegenüber nicht geltend; unter
oder Benzin z. B. lässt sich die Schichtung der Stärkekör
nicht erkennen.

Die grössern Stärkekörner bieten im polarisirten Lic
ein schwarzes Kreuz dar, dessen Arme sich im Mittelpuncte
Schichten kreuzen.

Im Schichtenbau spricht sich die hauptsächlichste Eig
thümlichkeit der Stärke aus; aus den Flüssigkeiten, wel
Stärke aufzulösen vermögen, kann dieselbe nicht wieder in

schichteter Form abgeschieden werden, so dass es strenge genommen kein Lösungsmittel für diese Substanz gibt.

Bei 100° entwässertes Stärkemehl kann in kleinen Mengen ohne sichtbare Veränderung auf 160° bis 200° erhitzt werden, zeigt sich aber nachher grösstentheils in Dextrin verwandelt. In noch höherer Temperatur entwickelt es unter Aufblähung Kohlensäure, Methan CH^4 (Sumpfgas), Essigsäure und andere Zersetzungsproducte und hinterlässt schliesslich bei vollständiger Verbrennung $^1/_4$ bis höchstens $^1/_2$ pC Asche; diese geringe Menge anorganischer Stoffe ist wohl kaum als wesentlicher Bestandtheil, sondern als unvermeidliche Einlagerung zu betrachten, da sich die Stärke im Pflanzensafte bildet, welcher auch anorganische Verbindungen enthält.

Durch Wasser von 60° bis 70° werden die Schichten des Stärkemehles gelockert, das Korn schwillt gewaltig auf und bei einer hinreichenden Menge Wasser erhält man einen gleichmässigen, trüben Schleim, den *Kleister*; bei Stärkesorten, die aus grössern Körnern bestehen, beginnt die Verkleisterung schon bei 60°, bei kleinern Körnern ist Erwärmung bis zu 70° erforderlich. Der Kleister ist selbst bei sehr grosser Verdünnung schwer filtrirbar, er trocknet zu einer sehr zähen, nicht mehr rein weissen, unförmlichen Masse ein.

Schüttelt man die Stärke in der Kälte anhaltend mit gesättigten Auflösungen gewisser in Wasser sehr reichlich löslicher, völlig neutraler Körper, so tritt ebenfalls eine Verflüssigung der Stärke ein. Derartige Substanzen sind z. B. Jodkalium, Jodnatrium, Chlorcalcium, essigsaures Natrium, salpetersaures Natrium, Chloralhydrat. Der durch dieselben erzeugte Stärkeschleim lässt sich nach allmählicher angemessener Verdünnung durch Absetzen vollständig klären und endlich filtriren; die Flüssigkeit dreht rechts. Die gelöste Substanz, *Amylogen*, kann durch Alcohol niedergeschlagen werden und löst sich nach dem Trocknen selbst in kochendem Wasser nicht wieder auf. Es gelingt nicht, die gesammte Menge der Stärke in Amylogen zu verwandeln.

Wird die Stärke mit ungefähr dem sechsfachen Gewichte verdünnter Schwefelsäure (15 pC SO^4H^2; $1_{,107}$ sp. G.) oder Salzsäure (12 pC; $1_{,058}$ sp. G.) geschüttelt, so tritt Lösung ein; der ungelöste Rückstand kann durch öfteres Abgiessen der Flüssigkeit und neuen Zusatz von Säure, allerdings erst nach sehr langer, bis auf zwei Jahre ausgedehnter Einwirkung auf 4 bis 5 pC herabgedrückt werden. Wird diese Behandlung auf kürzere Zeit, etwa auf drei Wochen beschränkt, die Flüssigkeit abgegossen und der reichliche Absatz mit Wasser, zuletzt mit

Alcohol gewaschen, so erhält man ein weisses Pulver, we nach dem Trocknen von kaltem Wasser nicht gelöst Durch kochendes Wasser lässt sich der grösste Theil desse in Lösung bringen; diese Auflösung ist nach dem Erk klar und lässt die gelöste Substanz, das *Amylodextrin* mikroskopischen Scheibchen fallen, wenn die Flüssigkeit Gefrieren gebracht wird und wieder aufthaut. Auch kann Amylodextrin durch Alcohol abgeschieden werden. In b Fällen erweist es sich unter dem Mikroskop bestimmt, nicht sehr deutlich krystallinisch.

Die durch Säuren von oben angegebener Concentratio der Stärke weggeführte Substanz ist ebenfalls Amylode welches durch Alcohol gefällt werden kann, aber nach län Zeit verwandelt es sich in dieser Lösung in Dextrin Zucker.

Das Amylodextrin löst sich kaum in kaltem Wasser aber reichlich bei 60°; die Auflösung dreht die Polarisat ebene nach rechts, nimmt beim Schütteln mit Jod violett rothe Färbung an, wird im Gegensatze zum Stärkemehle Gerbsäure und Bleiessig nicht gefällt. Aus concentrirter A dextrinlösung, welche durch Jod roth oder violett gefärb fällt auf Zusatz von Säuren oder Salzen ein blauer Ni schlag heraus, während trockenes Amylodextrin sich mit nicht färbt.

Das Amylodextrin ist gleich zusammengesetzt wie Amylum, ebenso das Inulin, dessen Auflösung aber die risationsebene nach links dreht und durch Jod nicht ge wird. Sonst aber sind Amylodextrin und Inulin in vielen ziehungen sehr ähnlich.

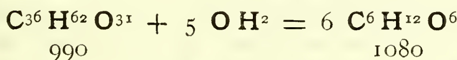
§. 86.

Bei 100° getrocknetes Amylum nimmt in Berührung Jod oder mit weingeistiger Jodlösung braune Farbe an, b man aber lufttrockenes oder mit Wasser befeuchtetes St mehl mit Jod zusammen, so färbt es sich blau, auch die Auflösung des Amylogens oder des filtrirten Kleisters durch Jod blau gefärbt. Eine solche blaue klare Auflö kann in geringer Menge eingetrocknet werden, ohne sic entfärben. Dennoch spricht die grosse Mehrzahl der sachen dafür, dass die allerdings bedeutende Anziehung, w das Stärkemehl auf Jod ausübt, nicht eigentlich chemis Natur sei. Es gelingt in keiner Weise, *Jodstärke* vo stimmter Zusammensetzung darzustellen, welche als chem Verbindung betrachtet werden kann. Das Jod dunstet

und kann z. B. durch Weingeist weggewaschen werden. ch wird die Farbe der Jodstärke durch Gegenwart von Jodsserstoffsäure und anderer löslicher Jodverbindungen mehr er weniger in roth oder gelb verwandelt. Durch manche bstanzen wird jede Färbung verhindert, so z. B. durch Chinin d durch Gerbsäure; das Jod wird wohl in diesen Fällen zu dwasserstoffsäure.

Der bei vollständig durchgeführter Behandlung der Stärke t Säuren von oben erwähnter Concentration bleibende Rücknd färbt sich mit Jod nur noch gelb. Ebenso wirkt der eichel lösend auf die Stärkekörner und hinterlässt einen ickstand, welchem das Jod gelbe Farbe ertheilt. Man hat raus geschlossen, dass das Stärkekorn aus zwei verschiedein Substanzen aufgebaut sei, nämlich aus dem eigentlichen nylumstoffe, „*Granulose*“, und einem mit der *Cellulose* näher rwandten oder identischen Körper. Wahrscheinlicher aber d die Eigenschaften des Rückstandes, den man in den eben wähnten Versuchen erhält, eben Folge der Behandlung mit uren oder Speichel. Das Ausbleiben der Blaufärbung ist in ausreichender Grund, um jenen Rückstand als Cellulose betrachten; es gibt im Gegentheil gewisse Formen der llulose, wie z. B. das Lichenin, welche sich durch Jod blau rben.

Verdünnte Säuren, am besten Salzsäure, verwandeln das ärkemehl bei Siedetemperatur bald vollständig in rechtsehenden Traubenzucker (Dextrose). Die Umwandlung von g bei 100° getrockneter Stärke erfolgt z. B. in 3 Stunn, wenn man 20 cc Salzsäure von 1,125 spec. Gew. und o cc Wasser anwendet und das verdunstende Wasser immer ieder ersetzt. Die hierbei entstehende Zuckermenge entspricht t der oben in zweiter Linie erwähnten Formel für Stärkeehl:



$$C^{36}H^{62}O^{31} + 5\ OH^{2} = 6\ C^{6}H^{12}O^{6}$$

990 1080

Starke organische Säuren, z. B. Oxalsäure und Weinsäure, rmögen das Amylum wie auch die verdünnten Mineralsäuren, och weit langsamer, in Dextrin zu verwandeln und ähnlich wirken ich ätzende Alkalien, welche zunächst bedeutende Aufquellung rbeiführen.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Stärkeiehl ohne Färbung auf; es entsteht eine gepaarte Verbindung ster?) neben Dextrin und Zucker. Von kalter concentrirter alpetersäure wird die Stärke rasch aufgenommen; beim Ver-

dünnen der Lösung mit Wasser fällt pulveriges *Xyloïd*
$C^6 H^9 (NO^2) O^5$ nieder. Mit Essigsäureanhydrid verbindet s
die Stärke bei 140° zu $C^6 H^7 (C^2 H^3 O)^3 O^5$, einer unlöslich
durch verdünnte Alkalien leicht zerlegbaren Masse.

Kocht man Stärke mit Salpetersäure, so entstehen hau
sächlich Kohlensäure, Oxalsäure und Zuckersäure (p. 239), ke
Weinsäure. Sie liefert auch Oxalsäure, nebst Essigsäure u
Aceton ($CH^3 . CO . CH^3$) beim Schmelzen mit Kaliumhydrox

Aus sehr verdünnten, klar filtrirten Auflösungen des Stärk
mehles in Wasser fallen wenig characteristische Metallverb
dungen derselben nieder, wenn man Barytwasser, Kalkwas
oder Bleiessig zusetzt.

§ 87. ARROWROOT-STÄRKE. — AMYLUM MARANTAE.

Bei aller Uebereinstimmung der Eigenschaften des Stärk
mehles von verschiedenster Herkunft, zeigen sich doch au
unverkennbare Unterschiede nicht nur in Betreff der Gest
der Körner. Dem aus Kartoffeln abgeschiedenen Amylum z.
haftet ein besonderer Geruch an, welcher besonders beim Z
sammenschütteln mit dem zehnfachen Gewichte 17procentig
Salzsäure ($1{,}_{083}$ sp. G.) hervortritt.

Dasselbe wird bei dieser Behandlung schon in gewöl
licher Temperatur bald schleimig. Kartoffelstärke gibt m
90 Th. Wasser gekocht einen ziemlich steifen Kleister; ih
Körner sind sehr deutlich geschichtet und von leicht erken
barer unregelmässiger, oft flachmuscheliger Gestalt, häu
$^1/_{10}$ mm Durchmesser erreichend.

In allen diesen Puncten weicht das Stärkemehl der Wurz
stöcke von *Maranta arundinacea* L und *M. indica* Tuss
(Familie der Cannaceen) sehr stark ab. Die Körner entfern
sich nicht sehr von der Kugelgestalt und erreichen allerhöchste
$^1/_{20}$ mm. Mit 20 Theilen Wasser gekocht liefern sie einen e
nach dem Erkalten etwas steifen Kleister, aber mit 100 T
Wasser nur einen dünnen durchsichtigen Schleim ohne erhe
lichen Geruch und Geschmack.

Mit Salzsäure von oben angegebener Verdünnung geschü
telt, entwickelt die Marantastärke keinen Geruch und wird er
nach längerem Zusammenschütteln oder Erhöhung der Te
peratur auf 40° etwas schleimig. Die Geruchlosigkeit u
Dünnflüssigkeit des Marantakleisters macht diese Stärke
medicinischer Verwendung, besonders zum innerlichen Gebrauc
geeigneter, als manche andere Sorten. Ebenso gut dient au

d Amylum der *Curcuma leucorrhiza* Roxb. und *C. angustifa* Roxb., welches aus runden Scheiben besteht, die sich von d Körnern der Marantastärke leicht unterscheiden lassen; diese Srke findet sich als ostindisches Arrowootmehl im Handel.

Die Stärke der einheimischen Getreidearten liefert einen e nso steifen, aber geruchlosen Kleister, wie die Kartoffelst ke. Microscopisch lässt sich die Stärke des *Weizens*, wie a h die des Roggens und der Gerste daran erkennen, dass si aus zweierlei Körnern besteht, welche sich ohne zahlreiche Zischenstufen durch die Grösse unterscheiden. Die Mehrzahl d Körner misst bei linsenförmiger Gestalt ungefähr 40 bis 5 Mikromillimeter (Tausendstel eines Millimeters) oder aber b kugeliger Form nur $^1/_6$ bis $^1/_5$ so viel.

Die jetzt häufig im Handel vorkommende Stärke des *Reis* besteht aus 6 bis 7 Mikromill. messenden, kantig vieleckig Körnchen, welche ziemlich fest aneinander haftend, grosse z ammengesetzte Körner darstellen. — Amylum der *Erbsen* u l verwandter Hülsenfrüchte bildet eiförmige oder nierenförnge, 30 bis 80 Mikromill. lange Körner mit deutlicher Schichtg und sehr auffallender weiter Höhlung.

Geschichte. Wie Plinius und Dioscorides berichten, eielt das Stärkemehl den Namen Amylum mit Bezug auf den z dessen Gewinnung entbehrlichen Mühlstein (ἄ-μυλος); es hss damals auch wohl Katastaton (Absatz) und scheint zuerst a Chios dargestellt worden zu sein. Die mittelalterliche Pharncie beachtete es wenig, doch wurden regelmässig vier versiedene Sorten gehalten, nämlich Stärke, *Faecula*, der Wurz i oder Knollen von *Arum* maculatum L., *Bryonia* alba L., *Is* florentina L. (bisweilen auch Iris Pseud-Acorus) und *Paeonia* o cinalis L.

Van Leeuwenhoek erkannte 1716 die Schichtung der Getidestärke, Kirchhoff (1811) beobachtete zuerst die Umwandlg derselben in Zucker. Colin und Gaultier de Claubry edeckten im März 1814 die merkwürdige Fähigkeit des Amylns, das Jod mit blauer Farbe aufzunehmen.

Marantastärke wurde seit 1750 in Westindien benutzt und im Afange des gegenwärtigen Jahrhunderts in die pharmaceutische Paxis eingeführt.

§ 88. DEXTRIN.

Das Stärkemehl wird nicht nur durch mässige Einwirkung organischer und organischer Säuren in Zucker übergeführt,

sondern auch durch Fermente verschiedener Art, nament
auch durch die *Diastase.* Wenn zerriebenes Gerstenmalz
2 Theilen Wasser ausgezogen wird, so gehen Eiweiss
Diastase in Lösung; setzt man derselben ein gleiches Vo
Weingeist zu, so fällt vorzüglich Eiweiss nieder und durch
nern Zusatz von Weingeist zum Filtrate erhält man die Dias
als flockigen Niederschlag, der sich leicht in das Filtrum z
aber mit dem Papier an der Luft getrocknet seine Wirks
keit auf Stärke behält. Für sich getrocknet, bildet die Dias
ein weisses Pulver, das sich in Wasser löst und daraus d
Bleiessig nicht niedergeschlagen wird. Diastase ist kein re
Körper; sie ist im Stande, sehr grosse Mengen Amylum u
wandeln, besonders bei etwa 70°.

Durch keines der genannten Mittel wird die Stärke so
und vollständig in Zucker übergeführt, sondern nur stufenw
Das Amylogen ist ein erstes Zwischenglied dieser Verände
gen, ein zweites stellt das Amylodextrin dar und als ein dr
ist das Dextrin aufzufassen, welches sich schon so weit
Amylum entfernt, dass es auch wohl als Dampfgummi, *Stä
gummi*, bezeichnet wird.

Zur *Darstellung* desselben dient in den meisten Fä
Kartoffelstärke, weniger häufig Getreidestärke. Die Dex
bildung kann in einfachster Form durch Erhitzung der Stä
auf 160° bis 200° erreicht werden, aber dieses Product
gelblich und deshalb zu manchen technischen Zwecken unt
lich. Ein reineres Product liefert die Diastase, wenn man 5
Gerstenmalz mit 400 Wasser auf 70° erwärmt und nach
nach 100 Th. Stärke einträgt. Sobald dieselbe verflüssigt
muss die gleichzeitig beginnende Zuckerbildung durch Aufkoc
unterdrückt werden.

Das Eintrocknen dieser Dextrinlösung, sofern sie nicht
gleich als solche verwendet wird, ist umständlich, so dass
Fabrikation transportfähigen trockenen Dextrins im grös
Masstabe Salpetersäure benutzt wird. Man durchfeuchtet 2
Theile Stärke mit 600 Th. Wasser, welches 5 Th. Salpe
säure von $1{,}_{333}$ spec. Gew. enthält, so dass daraus Tafeln o
Kuchen hergestellt werden können, die man an der Luft trock
dann einem allmählich auf 80° erwärmten Luftstrome auss
und endlich zerreibt, siebt und das Pulver zuletzt währ
1 bis 2 Stunden auf 110° erhitzt.

Diesem Verfahren gegenüber bietet die von Pharmacop
Germanica vorgeschriebene Methode vermittelst Oxalsäure k
Vorzüge.

Die *Zusammensetzung* des Dextrins ist die des Stärkemehles.

Eigenschaften. Nach der letzten Methode dargestelltes Dextrin unterscheidet sich äusserlich nicht vom Stärkemehl, aus der vermittelst Diastase erhaltenen Lösung erhält man es durch Eindampfen in gummiähnlicher Masse. Das durch Rösten erhaltene Dextrin (Röstgummi) ist ein gelbliches Pulver.

Das Dextrin der erstern Art besitzt das gleiche specifische Gewicht wie die Stärke, wird an der Luft etwas feucht und löst sich in weniger als seinem Gewichte Wasser auf. Mit gleich viel Wasser liefert es eine geruchlose, neutrale, ziemlich klare Lösung von fadem oder doch nur sehr schwach süsslichem Geschmacke.

Das durch Rösten erhaltene Dextrin gibt eine braune Lösung von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geschmacke.

Die Auflösungen des Dextrins sind von sehr schleimiger Beschaffenheit und nicht geringerem Klebevermögen als Gummischleim. Im Gegensatz zu letzterem dreht jedoch die Dextrinlösung die Polorisationsebene nach rechts, reagirt nicht sauer, wird durch Bleiessig und alkalisches Kupfertartrat nicht gefällt, durch Borax, Eisenchlorid oder Wasserglas nicht verdickt und liefert durch Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Schüttelt man Dextrinlösung mit Jod, so nimmt sie eine gelbe bis röthliche Farbe an; das gelöste Jod geht bei Zusatz von Stärke an diese über, daher sich Dextrin, welches noch Stärkemehl enthält, blau färbt. Eine kleine Menge Jod wird jedoch von der Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Färbung eintritt; man muss bei genauer Prüfung auf Stärke erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abwarten und durch gelegentliches Aufschütteln des Jodpulvers befördern.

Dextrinlösung lässt sich mit alkalischem Kupfertartrat ohne Veränderung mischen, aber nach längerem Stehen oder bei Erwärmung auf 80° wird Zucker gebildet und Kupferoxydul ausgeschieden. Durch verdünnte Säuren und längere Einwirkung der Diastase wird das Dextrin ganz in Traubenzucker verwandelt und dann erst gährungsfähig. Die wässerige concentrirte Dextrinlösung verträgt weit reichlicheren Zusatz von Alcohol oder von Eisessig ohne gefällt zu werden, als die entsprechenden Auflösungen von Amylogen, Amylodextrin oder Gummi, obwohl das Dextrin in Alcohol und Eisessig unlöslich ist.

Dextrinlösungen werden durch Gerbsäure nicht gefällt, sofern sie frei von Stärke sind; mit heisser alcoholischer Barytlösung

liefern sie eine unlösliche Baryumverbindung. Essigsäurean drid gibt bei 150° mit dem Dextrin die amorphe, in Eises nicht in Wasser noch in Weingeist lösliche Verbind $C^6 H^7 (C^2 H^3 O)^3 O^5$.

Prüfung. Auf anorganische Stoffe wird das Dextrin du Einäscherung, zuletzt unter schwacher Befeuchtung mit Salpe säure geprüft; der Rückstand darf $^1/_2$ pC. nicht übersteig Geringe Menge von Amylum, welche bei der Auflösung Dextrins im doppelten Gewichte Wasser zurückbleiben, sind pharmaceutischen Verwendung kaum hinderlich, Traubenzuc wird durch kochenden Weingeist ausgezogen und nach Verjagen desselben an seinem kräftigen Reductionsvermö leicht erkannt.

Geschichte. VAUQUELIN waren schon 1811 die Verä rungen aufgefallen, welche das Stärkemehl beim Rösten leidet; das Product wurde 1833 durch BIOT und PERSOZ Dextrin von Gummi unterschieden, was heutzutage in so nicht zutrifft, als jetzt auch rechts drehendes Gummi bek ist. Das wiederholt angenommene Vorkommen des Dextrin der Natur ist noch fraglich.

§ 89. SCHIESSBAUMWOLLE. — PYROXYLINUM.

Die pflanzlichen Zellwandungen bestehen in reinster F aus Zellstoff, *Cellulose*, $C^6 H^{10} O^5 = C^6 H^7 O^2 (OH)^3$, we jedoch durch oft überwiegende Einlagerungen organischer mineralischer Stoffe und besonders durch Verdichtung weit auseinandergehende Eigenschaften darbietet. Eine F derselben, das sogenannte Lichenin, ist in kochendem Wa löslich, färbt sich, in befeuchtetem Zustande mit Jod bestr blau wie das Amylum und löst sich in Kupferoxydammo (erhalten durch Schütteln von Ammoniak von 0,96 spec. G mit Kupferspänen unter Zusatz von sehr wenig Salmiak) re lich auf. Diese Eigenschaften fehlen den stark verdich Zellwänden, z. B. dem Holze, den Steinschalen mancher Sa lassen sich aber denselben durch Behandlung mit Reagen ertheilen. Eine der reinsten Formen der Cellulose stellen Haare der Samenschale der *Gossypium*-Arten, die *Baumw* dar. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak und nimmt mit eine blaue Farbe zwar nicht sofort an, wohl aber, wenn zuerst mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird.

Wie die übrigen Kohlehydrate ist auch die reine Cellulose tande, mit Salpetersäure und mit Essigsäureanhydrid Ester ilden; die erstern sind die *Schiessbaumwolle* und die *diumwolle.* Wird Baumwolle durch Waschen mit warmer auge von ausserlich anhaftenden Unreinigkeiten befreit und :r getrocknet, 10 bis 15 Minuten lang mit einem Gemenge gleich viel concentrirter Schwefelsäure ($1,_{840}$ spec. Gew.) rauchender Salpetersäure ($1,_{525}$) durchtränkt, ausgewaschen angsam unter 100° getrocknet, so hat sie ohne Formver-ung wesentlich andere Eigenschaften erhalten; sie ist zu *:ssbaumwolle* geworden, welche sich durch Wasserstoff, nan z. B. aus Eisenspänen und Essigsäure entwickelt, oder Eisenchlorürlösung wieder in Baumwolle zurückführen Die Schiessbaumwolle ist in Kupferoxydammoniak lös-auch in kochender concentrirter Lösung von Zinnoxydul-n, von welcher die Baumwolle selbst nicht aufgenommen

)ie Zusammensetzung der Schiessbaumwolle entspricht der Formel $C^6 H^7 (N O^2)^3 O^5 = C^6 H^7 O^2 (O . N O^2)^3$, es aber auch höher nitrirte Verbindungen, z. B. $C^6 H^5$ $)^5 O^5$.

Schiessbaumwolle langsam auf 250° erhitzt, verbrennt ruhig, dirt aber heftig, wenn man sie rasch auf 150° erhitzt oder einem glühenden Körper berührt. 1000 g Schiessbaum-liefern beim Verpuffen 800 Liter Gas, welches in Volum-nten durchschnittlich besteht aus: Kohlenoxyd 30, Was-3, Kohlensäure 20, Methan $C H^4$ (Sumpfgas) 10, Stick-9, Stickstoff 8. Die Wirkung der Schiessbaumwolle ist ähr viermal bedeutender, als die des Schiesspulvers, aber geringer, als diejenige des Nitroglycerins, indem 1000 g etztern 6500 Liter Gas geben. Als Sprengmittel ist die ssbaumwolle durch das Nitroglycerin (p. 118) verdrängt en und hat ihrerseits, wegen verschedener Unbequemlich-in der Anwendung, nicht vermocht, sich in der Waffen-k einzubürgern, ausgenommen zur Füllung der Torpedos. esem Zwecke wird sie in feuchtem Zustande zerkleinert, esst und gekörnt.

§ 90. COLLODIUM.

)er Cellulosesalpeterester erhält bei anderer Darstellungs-die Eigenschaft, sich in alcoholischem Aether zu Collo-aufzulösen. Eine solche Collodiumwolle entsteht, wenn

man 1 Th. Baumwolle 24 Stunden lang bei höchstens 5c
31 Th. Schwefelsäure (1,835 sp. G.) liegen lässt, in welche,
jene Temperatur bedeutend zu überschreiten, 20 Th. Ka
salpeter allmählich eingerührt worden waren. Das Pro
scheint in diesem Falle wesentlich $C^6 H^8 O^2 (O . N O^2)^3$ zu
die Ausbeute an getrockneter Collodiumwolle beträgt 155
178 pC. Manche andere Vorschriften, darunter auch die
Pharmacopoea Germanica, führen nicht so gut zum Ziele.

Nach dem vollständigen Auswaschen an der Luft, nic
der Wärme, leicht getrocknete und mit Weingeist durchfe
tete Collodiumwolle löst sich in einem Gemenge von 3 Th
Aether und 2 Th. absoluten Alcohols fast ohne Rückstan
einer opalisirenden schleimigen Flüssigkeit, welche nach
Verdunsten des Lösungsmittels ein sehr zähes durchsicht
sehr stark einschrumpfendes Häutchen hinterlässt. Durch
gere Aufbewahrung wird die Collodiumwolle weniger lö
und die Zähigkeit der nach dem Eintrocknen des Collod
zurückbleibenden Haut ist sehr abhängig von der Art der
lösung. In Essigäther löst sich die nitrirte Baumwolle r
licher als in Aether-Alcohol, aber diese Flüssigkeit gibt k
zu chirurgischen Zwecken brauchbare Haut. Verminderung
Verdünnung des Alcohols beeinträchtigt ebenfalls die Fe
keit der Haut; in einem Gemenge von 22 Aether und
3 Weingeist (0,830 sp. G.) gelöste Collodiumwolle gibt
weniger gute Haut. Da die erstere nicht unabänderlich
gleiche Zusammentzung hat, so ist auch die Menge des Lösu
mittels nicht von vornherein bestimmbar; es kommt nur da
an, eine Auflösung von jener Consistenz zu erhalten, we
für die chirurgische Handhabung wünschenswerth ist. 20
30 Theile gutes Collodium hinterlassen beim Verdunsten 1
Rückstand.

Das Collodium mischt sich mit ätherischen und alcoholis
Flüssigkeiten und fetten Ölen, so dass man ihm durch
artige Zusätze noch gewisse andere Eigenschaften zu beson
Zwecken ertheilen kann. Solche Präparate sind das bla
ziehende Collodium und das mit Canadabalsam oder Ricin
versetzte Collodium elasticum. — Von höchster Reinheit
das in der Photographie in grosser Menge zur Fixirung
Lichtbildes zur Anwendung kommende Collodium sein.

Durch Wasser wird der Salpetersäure-Celluloseester
dem Collodium gefällt; der Niederschlag löst sich nach
Abtropfen und leichten Trocknen wieder in den oben gen
ten Lösungsmitteln.

Wenn man Baumwolle in kalter concentrirter Salpeters
(1,50 sp. G.) auflöst, so fällt bei Verdünnung mit Wasser

r heraus, welcher die Gruppe $(O . NO^2)$ nur einmal zu ılten scheint, also dem Xyloïdin aus Stärkemehl (§ 86) h zusammengesetzt wäre; beide sollen so dargestellt werkönnen, dass sie sich in Aetheralcohol lösen.

Geschichte. Das Xyloïdin aus Stärke ist 1833 von BRA-NOT entdeckt worden, PELOUZE bereitete 1838 aus Baum- und Papier die entsprechenden explosiven Körper. ÖNBEIN versuchte seit Anfang des Jahres 1846 die Schiessnwolle technisch zu verwerthen und die alsbald auch von rGER ermittelte Darstellungsweise, im Einverständnisse mit em, geheim zu halten. Sowohl OTTO als W. KNOP jedoch nnten noch im gleichen Jahre die Natur der Schiesswolle veröffentlichten ihre Darstellung. Ebenfalls 1846 bemerk- MÉNARD und FLORIS DOMONTE in Paris, dass die Schiessnwolle in alcoholhaltigem Aether aufgelöst werden kann RICHIER fand gleichzeitig, dass Methylessigester nnd Aethylester gleich wirken. Der Stud. med. MAYNARD und Dr. LOW in Boston führten 1848 das Collodium unter diesem ıen in die ärztliche Praxis ein.

X. GRUPPE DER HARZE.

---

§ 91. JALAPENHARZ.

Darstellung. Hauptbestandtheil des Milchsaftes der Jalapenle, *Ipomoea Purga* HAYNE, ist das *Convolvulin* oder Jalapen. Durch Ausziehen der Jalapenknollen mit Weingeist er- man im besten Falle 18 pC desselben. Man weicht die llen in Wasser ein, wodurch braun gefärbte Stoffe, Zucker Gummi, aber kein Convolvulin, weggeführt werden, zerıeidet und zerquetscht sie, lässt das Wasser nach kurzer ablaufen und erwärmt den feuchten Brei mit doppelt so Weingeist ($0,_{830}$ spec. Gew.), als Jalape genommen wor- war. Nach dem Abgiessen und Auspressen wird das Ausıen mit verdünntem Weingeiste ($0,_{890}$ spec. Gew.) wieder, die ganze Flüssigkeit mit gleichviel Wasser versetzt und Alcohol abdestillirt; im Rückstande findet sich das Convulin als braune schmierige Masse unter dem Wasser. Letzes wird abgegossen und das Convolvulin mit frischem Wasser ärmt, so lange dieses sich noch färbt. Endlich wird das

Harz auf dem Wasserbade getrocknet, bis es sich in brüchi nicht mehr zusammenfliessende Stangen formen lässt, wel vollkommen ausgetrocknet das dunkelbraune officinelle Jalap harz darstellen.

Eigenschaften. Dasselbe schmilzt bei 150°, wird a schon unter 100° flüssig, so lange es noch Wasser einschlie Es besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, wider kratzenden Geschmack und reagirt schwach sauer. Von eigentlichen Harzen unterscheidet es sich ebenso sehr du seine Glycosidnatur, wie durch Löslichkeit in 2 Theilen v dünnten Weingeistes von $0{,}_{890}$ spec. Gew. und durch völlige Unlöslichkeit in Nelkenöl, Terpenthinöl, Benzin, Chlo form, Schwefelkohlenstoff und Äther. Dagegen ist es lös in kalter Salpetersäure, Essigsäure, und in Kali, Natron Barytwasser, langsamer in Ammoniak. Die alkalischen Lös gen können mit Säure übersättigt werden, ohne dass ein Nie schlag entsteht.

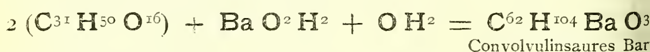
Durch wiederholte Fällung mit Wasser aus alcoholisc Lösung und Digestion der letztern mit Thierkohle kann Convolvulin vollkommen entfärbt werden. Im doppelten Gewic Weingeist gelöst, lenkt dasselbe die Rotationsebene des pol sirten Lichtes nach links ab.

Convolvulin kommt bis zu 8 pC vor in den Samen ostindischen *Pharbitis Nil* CHOISY, Familie der Convolvulace

Zusammensetzung. Reines Convolvulin besteht aus

	31 C	372	$54{,}_{9}$
	50 H	50	$7{,}_{4}$
	16 O	256	$37{,}_{7}$
$C^{31} H^{50} O^{16}$		678	$100{,}_{0}$

Zersetzungen. Durch Auflösung in wässerigen fixen kalien wird das Convolvulin in Convolvulinsäure übergefüh z. B. durch kochendes Barytwasser:

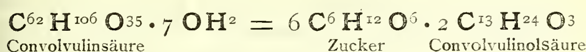


$$2\,(C^{31} H^{50} O^{16}) + Ba\,O^2 H^2 + O\,H^2 = C^{62} H^{104} Ba\,O^{3}$$

Convolvulinsaures Bar

Fällt man nach dem Erkalten den Baryt mit verdünnter, etw überschüssiger Schwefelsäure, nimmt den Ueberschuss der Sä durch Digestion mit frisch gefälltem Bleicarbonat weg, filt und fällt mit aufgelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff, hinterlässt das Filtrat beim Abdampfen *Convolvulinsäure* amorphe sehr hygroscopische, in Wasser und Weingeist, ni in Äther lösliche Masse. Ihre stark sauer reagirende, bitt und nach Quitten riechende Lösung gibt mit Bleizucker e

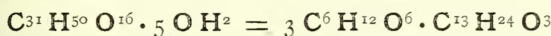
ı Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Convolvulin-e bei 35° bis 40° mit Emulsin in wässeriger Lösung zu-mengestellt oder mit mässig verdünnten Mineralsäuren dige- zerfällt unter Wasseraufnahme in Zucker und Convolvuli-äure:



$$C^{62}H^{106}O^{35} \cdot 7\,OH^2 = 6\,C^6H^{12}O^6 \cdot 2\,C^{13}H^{24}O^3$$

Convolvulinsäure — Zucker — Convolvulinolsäure

h Convolvulin selbst wird durch Mineralsäuren gespalten, besten indem man seine alcoholische Lösung mit Chlor-serstoff sättigt:



$$C^{31}H^{50}O^{16} \cdot 5\,OH^2 = 3\,C^6H^{12}O^6 \cdot C^{13}H^{24}O^3$$

Kocht man Convolvulinolsäure oder Convolvulinol mit Baryt-ser, so krystallisirt beim Erkalten das Salz Ba $(C^{13}H^{23}O^3)^2$) H^2 heraus, welches sich aus kochendem verdünntem Wein-t umkrystallisiren lässt. Aus demselben ist die *Convol-nolsäure* leicht frei zu machen und aus verdünntem Wein-t umzukrystallisiren. Hierbei erhält man das Hydrat $^{13}H^{24}O^3) + OH^2$, dessen (als *Convolvulinol* bezeichnete) stalle bei 39° schmelzen, während die entwässerte Säure bei $42{,}_5$° verflüssigt.

Die Zusammensetzung der Convolvulinolsäure entspricht Formel $C^nH^{2n-2}O^3$, wonach sie homolog mit der Ricinöl-e erscheint.

Convolvulin und seine Derivate werden von starker Sal-rsäure zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt; ausserdem auch eine geringe Menge Sebacinsäure $C^{10}H^{18}O^4$ (vergl.) auf, welche man anfangs für eine eigenthümliche Säure msäure) gehalten hatte.

Prüfung. Eine weingeistige Lösung von entfärbtem Con-ulin wird auch nach Verdünnung mit Wasser durch neu- weingeistige Bleizuckerlösung nicht gefällt, wohl aber de ein Niederschlag entstehen, wenn gewisse Harze beigemengt en. Das braune officinelle Jalapenharz kann mit Colopho-ı oder Guaiakharz verfälscht sein, welche sich auffinden en, indem man das Harz in warmer Aetzlauge löst und die sigkeit mit Salzsäure übersättigt, wodurch Colophonium ohl als Guaiakharz niedergeschlagen werden, während reines volvulin unter diesen Umständen als Convolvulinsäure gelöst ot und höchstens eine Trübung veranlassen kann. Wird Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Schwefel-enstoff digerirt, so geht Colophonium in Lösung und Guaiak- bleibt zurück. Tränkt man einen mit sehr verdünnter

Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) befeuchteten unc trockneten Papierstreifen mit der weingeistigen Lösung Gnaiakharzes, so wird er schön blau, wenn man ihn mit dünnter Schwefelcyankaliumlösung betupft.

Aus der Orizabawurzel, den sogenannten Jalapasten, wird ein dem Convolvulin sehr ähnlicher Körper, *Orizabin* *Jalapin* erhalten, der etwas weniger wirksam ist. Er u scheidet sich dadurch, dass er in Aether und Benzin leicht lich ist. Das Jalapenharz (Convolvulin) scheint bisweile den Jalapenknollen von einigen wenigen Procenten dieses zabins begleitet zu sein, wäre also erst dann zu verwe wenn es an Aether mehr abgibt, z. B. 4 pC.

Geschichte. In den deutschen Apotheken ist das Jala harz seit der Mitte des XVII. Jahrhunderts dargestellt wo

§ 92. SCAMMONIAHARZ.

Die Wurzel des im östlichen Mittelmeergebiete, beson in Kleinasien, einheimischen *Convolvulus Scammonia* L. li bei gleicher Behandlung wie die Jalapenknollen ungefähr Harz; die derbere holzige Beschaffenheit der Scammoniaw legt ihre vorherige Einweichung in Wasser weniger nahe.

Das dunkelbraune officinelle Scammonium sieht dem r Convolvulin gleich und kann ebenfalls als farblose amo Masse erhalten werden, was jedoch zum medicinischen brauche unnöthig ist.

Das Scammonium ist in denselben Flüssigkeiten lös wie das Jalapenharz, ausserdem aber auch in Benzin, Chl form und Aether. Sein Rotationsvermögen ist grösser, als des Convoululins.

Zusammensetzung. Das reine Scammonium besteht

34 C	408	56,6
56 H	56	7,8
16 O	256	35,6
$C^{34}H^{56}O^{16}$	720	100,0

Von dem Convolvulin unterscheidet es sich daher d einen Mehrgehalt von 3 (CH^2); es wird als *Jalapin* oder *zabin* bezeichnet, weil es zuerst in der Orizabawurzel, den genannten Jalapenstengeln von *Ipomoea orizabensis* LEDA gefunden wurde.

Zersetzungen des Orizabins (Jalapins). Dasselbe ist molog mit dem Convolvulin, beide entsprechen der allgeme

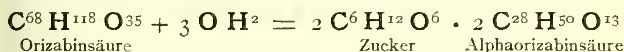
Formel $C^n H^{2n-12} O^{16}$. Das Orizabin zeigt in der That ein genau entsprechendes Verhalten und liefert unter den gleichen Umständen Derivate, welche jeweilen um 3 (CH^2) resp. 6 (CH^2) reicher sind, als die Abkömmlinge des Convolvulins, nämlich:

Orizabinsäure (Jalapinsäure) $C^{68} H^{118} O^{35}$, amorph, hygroscopisch, wenig in Aether löslich,

Orizabinolsäure (Jalapinolsäure) $C^{16} H^{30} O^3$, bei 64° schmelzende Krystalle, in Aether gut löslich,

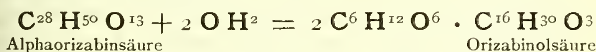
Orizabinolsäurehydrat (Jalapinol) $2 (C^{16} H^{30} O^3) + O H^2$, bei 62° schmelzende Krystalle, leicht in Aether löslich,

Bei der Spaltung der Orizabinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entsteht bei kürzerer Einwirkung ausser Orizabinolsäure auch etwas Alphaorizabinsäure oder Alphajalapinsäure $C^{28} H^{50} O^{13}$, deren bei 80° schmelzende Krystalle in Aether und Weingeist sehr leicht, in kochendem Wasser weniger löslich sind. Die Entstehung dieser Säure erklärt sich in folgender Weise:



$$\underset{\text{Orizabinsäure}}{C^{68} H^{118} O^{35}} + 3\, O H^2 = \underset{\text{Zucker}}{2\, C^6 H^{12} O^6} \cdot \underset{\text{Alphaorizabinsäure}}{2\, C^{28} H^{50} O^{13}}$$

Wird die Einwirkung der Mineralsäuren auf die Orizabinsäure vollständig durchgeführt, so zerfällt die Alphasäure unter weiterer Wasseraufnahme:



$$\underset{\text{Alphaorizabinsäure}}{C^{28} H^{50} O^{13}} + 2\, O H^2 = 2\, C^6 H^{12} O^6 \cdot \underset{\text{Orizabinolsäure}}{C^{16} H^{30} O^3}$$

Das dieser Alphasäure homologe Derivat des Convolvulins ist noch nicht dargestellt. Das Orizabin und seine Abkömmlinge verhalten sich zu Salpetersäure wie das Convolvulin.

Die Wurzel von *Ipomoea Turpethum* R. BROWN enthält einen in Betreff der Zusammensetzung und des gesammten chemischen Characters mit dem Orizabin (und dem Scammonium) nahezu übereinstimmenden, jedoch in Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff unlöslichen Körper. Die daraus dargestellte Turpethinsäure wird durch Emulsin nicht zerlegt wie die Convolvulinsäure. Es bleibt unentschieden, ob das „Turpethin" ein vielleicht zwischen Convolvulin und Orizabin liegendes Glied der Convolvulin-Reihe $C^n H^{2n-12} O^{16}$ oder isomer mit dem letzten Glycosid ist.

In der Scammoniawurzel ist das Orizabin, wie es scheint, begleitet von geringen Mengen leicht zersetzbarer Verbindungen, welche Spuren von riechenden Fettsäuren liefern, wenn die Auflösung des Scammoniums in Aetzlauge mit Schwefelsäure über-

sättigt wird. Ebenso verhält sich das Turpethin und das H der Orizabawurzel.

Prüfung Bei dem äusserst eigenthümlichen Verha der Glieder der Convolvulin-Gruppe sind Verfälschungen selben leicht zu entdecken. Das Scammonium z. B. darf der alkalischen Lösung durch Säuren nicht gefällt werden in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sein, wohl aber in Aet

Geschichte. Der durch Einschnitte in die Scammo wurzel in Kleinasien gewonnene, an der Luft eingetrock Milchsaft, *Scammonium*, ist eines der ältesten Arzneimittel, schon im X. Jahrhundert auch in Nordeuropa bekannt wu und während des ganzen Mittelalters, häufig als *Diagryd* bezeichnet, in sehr hohem Ansehen stand.

Von jeher pflegte es mit Gummi, Mehl, Gyps, Sand verfälscht zu werden, so dass man seit 1839 anfing, das H mit Weingeist aus der trockenen Wurzel auszuziehen.

§ 93. GUTTA PERCHA.

Vorkommen. Gewinnung. Gutta Percha bildet die Hau masse des Milchsaftes der *Isonandra Gutta* HOOKER, ei hohen Baumes aus der Familie der Sapotaceen, welcher Hinter-Indien und den Inseln des Archipelagus einheimisch jetzt auch dort cultivirt wird. Bei schonender Behandlung fert die Rinde nach dem Anschneiden jahrelang reichliche A beute. Der Saft scheint wenig wässerig zu sein und grösst theils zu Gutta Percha zu erstarren, welche zu Blöcken knetet in den Handel kommt. Ein Baum von 9 bis 10 m H gibt, zweimal im Jahre angezapft, über 200 g Gutta Perc Singapore ist der Hauptplatz für die Verschiffung, wohin Gutta Percha hauptsächlich aus den gegenüberliegenden P vinzen Sumatras, den südöstlichen Küstenländern Borneos aus Celebes (Macassar) gelangt.

Eigenschaften. Durch nochmaliges Kneten in heiss Wasser von gröbern Unreinigkeiten befreit, ist die Gutta Perc eine amorphe, zähe, braune Masse, welche völlig luftfrei Wasser sinkt. Erwärmt entwickelt sie einen schwachen, genehmen Geruch, welcher sehr kräftig auftritt bei dem e sprechenden Producte der vorderindischen *Isonandra acumin* LINDLEY. Auf 50° erwärmt wird die Gutta Percha weich lässt sich bei Temperaturen zwischen 50° und 80° in beliebi Formen bringen, welche in der Kälte erhalten bleiben; einzel Theile lassen sich in der Wärme leicht vereinigen. Durch V

gung der bei 115° bis 120° erweichten Gutta Percha mit chiedenen Stoffen, z. B. mit Schwefel (Vulcanisiren) lassen ihre Eigenschaften in mannigfaltigster Weise zahlreichen rdernissen anpassen, namentlich auch denjenigen der Zahnnik; bei Telegraphenleitungen dient sie als Isolator. Bei efähr 150° schmilzt die Gutta Percha, jedoch nicht ohne etzung; sie wird nach dem Erkalten nicht wieder fest.

Gutta Percha wird von Benzin, Chloroform und Schwefelenstoff reichlich gelöst und bleibt bei langsamer Verdunstung weisses Pulver zurück.

Balata, der getrocknete Milchsaft der *Sapota Mülleri* ME in Guiana, stimmt im wesentlichen mit Gutta Percha ein.

Zusammensetzung.	20 C	240	88,2
	32 H	32	11,8
	$C^{20} H^{32}$	272	100,0

en Zahlen entspricht nur die gereinigte Substanz; die Rohre ist ein Gemenge des Kohlenwasserstoffes mit Oxydationsucten.

Veränderungen. Besonders bei feiner Zertheilung nimmt Gutta Percha bis zu 20 pC Sauerstoff auf, gibt Ameisene aus, zerbröckelt und zeigt anderes Verhalten zu Lösungsln als die frische, unveränderte Substanz. Eines dieser dationsproducte, das *Alban* $C^{10} H^{16} O$, krystallisirt aus endem Alcohol und schmilzt bei 140°; ein zweites, das *vil* $C^{20} H^{32} O$, scheint nur amorph aufzutreten und vergt sich schon bei 42°. Derartige Veränderungen der a Percha lassen sich durch geeignete Zusätze sehr beinken, bleiben aber immerhin ein Hinderniss bei manchen nischen Verwendungen.

Unter Wasser und bei Lichtabschluss hält sich die Gutta ha länger unverändert. Der trockenen Destillation unteren, liefert dieselbe *Isopren* $C^5 H^8$, eine bei 37° siedende sigkeit von 0,682 sp. G. bei 20°, welche durch Ozon in feste Verbindung $C^{10} H^{16} O$ verwandelt wird. Neben Isopren tritt auch *Cautschin* $C^{10} H^{16}$, bei 171° siedend, 0,842 sp. G. bei 16° auf.

Die grosse Widerstandsfähigkeit dem Fluorwasserstoff geber macht die Gutta Percha zur Aufbewahrung dieser e geschickt.

Prüfung. Die Waare besitzt die richtige Beschaffenheit, n sie bei 70° die ihr zukommende Plasticität zeigt und in irmtem Schwefelkohlenstoff nahezu vollständig löslich ist.

Geschichte. Von den Malaien wohl schon sehr lange I nutzt, wurde die Gutta Percha 1842 durch MONTGOMERIE kannt und gelangte 1843 durch JOSÉ D'ALMEIDA zuerst n England. Java führte bereits 1855 über 33000 Kilogr. a Das malaische Wort *Gatta* ist der allgemeine Ausdruck Gummi, Harz, Milchsaft der Bäume, und *Percha* bezeichnet Isonandra Gutta. Ursprünglich hiess dieser Baum jed Taban.

§. 94. KAUTSCHUK.

Vorkommen. Das Kautschuk ist ein Hauptbestandtheil Milchsaftes vieler Pflanzen. Gegenwärtig liefern namentlich gende Bäume diesen Stoff. Aus der Familie der *Euphorb ceen: Siphonia* brasiliensis WILLD, Siphonia elastica PERS (Synonym: Hevea guianensis AUBLET), *Hevea* Spruceana MÜL ARGOV., *H.* discolor MÜLL. ARG., *H.* brasiliensis MÜLL. andere *Hevea*-Arten, alle im Gebiete des Amazonas. Fe die *Apocyneen: Hancornia* speciosa MÜLL. ARG. in Brasil *Urceola* elastica ROXB. in Indien, *Vahea* gummifera LAM. Madagascar, *Landolphia* florida BENTH. in Angola. End die *Artocarpeen: Ficus* elastica ROXB. im nordöstlichen In (auch cultivirt), *Castilloa* elastica CERVANTES in Mexico, Cent america, Ecuador und besonders in der brasilianischen Pro Pará.

Gewinnung. Durch Schnitte in die Rinde, vorzüglich den obern Theilen des Stammes, werden die Milchsaftgef wie es scheint ziemlich vollständig entleert. Bei geordne Betriebe ersetzt sich der Saft wieder, so dass die Bäume Zeit zu Zeit angezapft werden können, ohne viel zu leiden.

Der Saft wird entweder nach und nach schichtenweise thönerne Kugeln, Urnen oder Töpfe gestrichen und sogl am Feuer getrocknet oder in flachen Behältern ohne weit freiwilligem Austrocknen überlassen, oder endlich durch Wasser verdünnt, worauf sich das Kautschuk nach einem T als Rahm an der Oberfläche sammelt. Letzteres Verfah kann durch Aufkochen, oft unter Zusatz von Alaun oder S beschleunigt werden. Die Ausbeute beträgt, wenigstens Ficus elastica, ein Drittel des Saftes.

Die nordöstlichen Provinzen Brasiliens (Hauptstapelp Pará), Indien, Madagascar, liefern den grössten Theil des den Weltmarkt gelangenden Kautschuks, dessen Menge ganzen jährlich 10 Mill. Kilogr. übersteigt.

Eigenschaften. In reinem Zustande ist das Kautschuk weiss; im Handel zeigt es bräunliche Oberfläche oder jene rauchgraue Farbe, welche ihm durch das Trocknen im Rauche mitgetheilt wird. Das spec. Gew. schwankt bei den verschiedenen Sorten von $0{,}92$ bis $0{,}962$. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft, die Elasticität, verliert das Kautschuk bei einigen Graden unter Null, nimmt sie aber bei Temperaturerhöhung wieder vollständig an.

Frische Schnittflächen haften bei gewöhnlicher und etwas erhöhter Temperatur fest aneinander, nicht aber unter Null; erweicht ist es immerhin nicht nach Art der Gutta Percha zusammenknetbar.

Beim Kochen mit Wasser schwillt das Kautschuk auf, wird etwas klebrig und nimmt, namentlich bei langem Verweilen selbst in kaltem Wasser, davon bis 20 pC auf, ohne jedoch selbst vom Wasser gelöst zu werden. Bei ungefähr 125° beginnt das Kautschuk unter Zersetzung zu schmelzen und bleibt nach dem Erkalten schmierig; stärker erhitzt entwickelt es unangenehm riechende Producte und verbrennt an der Luft mit russender, heller Flamme.

In flüssigen Kohlenwasserstoffen und Alcoholen, in Aether und andern Derivaten des Aethylalcohols schwillt das Kautschuk beträchtlich an und löst sich zum Theil. Am besten vermögen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und diejenigen Kohlenwasserstoffe zu wirken, welche bei Erhitzung des Kautschuks selbst erhalten werden. Doch geht nur ein Theil in wirkliche Lösung, in welcher der Rest, sehr stark gequollen, sich alsdann gut vertheilen lässt.

Durch Aufnahme von Schwefel *(Vulcanisiren)* wird das Kautschuk viel widerstandsfähiger und je nach der Grösse des Zusatzes bei weitem brauchbarer zu vielen Verwendungen, als die unveränderte Substanz; es bleibt dann auch in der Kälte noch elastisch. Der Schwefel kann zwar eingeführt werden, indem das durch Lösungsmittel aufgequollene Kautschuk mit 7 bis 10 pC Schwefel zusammengeknetet gespannten Wasserdämpfen bei 130° bis 150° ausgesetzt wird, weit vollkommener aber, wenn man aus Kautschuk gefertigte Gegenstände in heisse Schwefelkaliumlösung oder in Schwefellösung taucht, welche z. B. vermittelst Chlorschwefel $S^2 Cl^2$ hergestellt wird. Statt derselben dient auch eine Mischung des letztern mit 40 Theilen Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther. Bei 30 bis gegen 60 pC Schwefelgehalt wird das Kautschuk hornartig (Ebonit, hornisirtes Kautschuk, Hartgummi), fast schwarz und sehr widerstandsfähig. Das Vulcanisiren kann nur an schon fertigen Gegenständen vorgenommen werden, da sich Stücke

geschwefelten Kautschuks nicht mehr vereinigen. Nicht sorgfältig vulcanisirtes Kautschuk wird nach einiger Zeit s und brüchig, gibt Schwefelwasserstoff aus, oder bedeckt mit ausgeschiedenem Schwefel. Bisweilen ist es auch ar haltig, was sich erkennen lässt, wenn man das Kautschuk einer reichlichen Menge Schwefelsäure ($1{,}_{83}$ spec. G.), Wa und Kochsalz destillirt, welche man zu gleichen Theilen wendet. Das Destillat, wenigstens soviel betragend, als zugesetzte Wasser, enthält dann arsenige Säure.

Zusammensetzung. Aus der Chloroformlösung durch W geist gefälltes Kautschuk ist gleich zusammengesetzt wie G Percha; in der Rohwaare ist es von einem kohlenstoffärn Kohlenwasserstoffe ($C^8 H^{14}$?) begleitet.

Veränderungen. Kautschuk nimmt langsam Sauerstoff wird zuletzt spröde und nach jahrelangem Liegen in sehr dü Schicht löslich in Alkalien und Weingeist.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kautschuk n geringen Mengen Kohlenoxyd und Sumpfgas hauptsächlich flüs Kohlenwasserstoffe, welche je nach dem Siedepunkte als *Isop* *Kautschin*, *Heveen* unterschieden werden. Sie sind procen gleich zusammengesetzt wie das Kautschuk selbst. Dem s bei 38° kochenden Isopren mag die Formel $C^5 H^8$ zukomr die beiden andern sind wohl Polymere desselben.

Geschichte. In Indien und Südamerika waren die Ei borenen mit der Benutzung des Kautschuks wohl von jeher kannt. Das Product der Siphonia elastica ist zuerst 1751 d den französischen Academiker CHARLES MARIE DE LA CONDA nach Europa gebracht worden. Es war schon 1770 zur gung von Bleistiftstrichen in England zu haben. HUMBO der um 1801 Zeuge der Gewinnung des Kautschuks war, nutzte es zu Stöpseln. Den Anstoss zu der grossartigen bildung der Kautschukindustrie gaben die Entdeckung MA TOSH'S (1823), dass das Kautschuk in Steinkohlenöl löslich sowie die Erfindung des Vulcanisirens (1839) und des H sirens (1852) durch den Amerikaner GOODYEAR. THO HANCOCK bildete in England seit 1843 das Vulcanisiren au

§ 95. TERPENTHIN. — TEREBINTHINA COMMUNIS.

Vorkommen. Unter den vielen harzreichen, tannenart Bäumen liefern in Europa nur die Kiefer von deaux, *Pinus Pinaster* SOLANDER und die Föhre, Kiefer Kienbaum, *Pinus silvestris* L, grosse Mengen von Terpen

weniger aber wird gewonnen von den nordamerikanischen en *Pinus australis* Michaux und *Pinus Taeda* L. — In rreich liefert auch die Schwarzföhre, *Pinus Laricio* Poiret ; nigricans Host) etwas Terpenthin.

ewinnung. Am sorgfältigsten wird der zuerst genannte ausgebeutet, indem man durch Risse von 30 bis 40 cm e das Holz blos legt und den ausfliessenden Terpenthin deckten Töpfen auffängt.

n Nord-Carolina, Süd-Carolina, Georgia und Alabama eine Höhlung am Ende des Schnittes in dem Stamme selbst racht, um den Terpenthin aufzufangen; ebenso wird in rreich mit der Schwarzföhre verfahren.

Eigenschaften. Der westfranzösische Terpenthin ist von eben angenehmem Geruche und bitterlichem Geschmacke; gs trübe, trennt er sich nach einigem Stehen in eine klare lbraune, etwas fluorescirende dickflüssige Schicht und einen lichen Absatz, der aus microscopischen wetzsteinförmigen ällchen besteht. In der Wärme löst sich letzterer wieder nd erscheint in der Kälte erst nach längerer Zeit wieder. ähnlich ist der Föhren-Terpenthin, während der amerikche einen angenehmen Geruch besitzt. Das specifische cht der Terpenthine ist nur wenig geringer als das des ers. Sie mischen sich mit denselben Flüssigkeiten, welche honium zu lösen vermögen; die weingeistige Auflösung Terpenthine röthet Lakmus.

Zusammensetzung. Terpenthin ist eine Auflösung von in Terpenthinöl, welches letztere ungefähr 15 bis 30 pC gt; in den gemeinen Terpenthinsorten scheidet sich ein des Harzes infolge von Wasseraufnahme aus. Dieser allisirte Absatz ist, wenigstens in dem amerikanischen enthin, vermuthlich identisch mit der aus dem Colophonium istellenden Abietsäure. Der im Galipot (§ 98) enthaltenen rsäure wird ohne Zweifel der Absatz aus französischem enthin entsprechen. Ob auch Silvinsäure in Terpenthinen ommt, ist noch zu ermitteln.

nfolge des Gehaltes an Harzsäuren sind die Terpenthine tande, mit den Hydraten des Baryums und Calciums sowie Magnesia zu erhärten. An Wasser treten die Terpenthine en von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab.

Geschichte. Der Name Terpenthin wurde im frühesten thum dem Harzsafte der *Pistacia Terebinthus L* beigelegt später erst auf diejenigen der Coniferen übertragen, welche schon im Alterthum benutzt wurden.

§ 96. LÄRCHENTERPENTHIN. — TEREBINTHINA LARICI

Gewinnung. Dieser Terpenthin wird in Südtirol, bei M Meran, Botzen und Trient durch Anbohren der Stämme Lärchtanne, *Pinus Larix* L., gewonnen. Im Laufe des S mers sammelt sich in dem zugestopften Bohrloche der Terp thin und wird im Spätjahre abgelassen.

Eigenschaften. Der Lärchenterpenthin oder venetianis Terpenthin unterscheidet sich von den gemeinen Terpenthinso durch beinahe vollständige Klarheit und etwas weniger u genehmen Geruch. Frisch ist er zwar nicht völlig klar, sc det aber keinen Absatz aus und trocknet zu einem durchs tigen Firnisse ein. Der Terpenthin mischt sich klar mit W geist, Amylalcohol, Eisessig, Benzin. Die Lösungen lenken polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Zusammensetzung. Der Lärchenterpenthin enthält du schnittlich 15 pC Öl $C^{10}H^{16}$ und 85 pC eines Harzes von rer Natur („Pininsäure"), welches nicht Krystallform annim selbst wenn es vollkommen von ätherischem Öle befreit ist; besitzt die Zusammensetzung des Colophoniums. Das Öl der Hauptsache nach bei 157° über und verbindet sich le mit trockenem Chlorwasserstoff zu Krystallen $C^{10}H^{16}$ + H Das Harz des Lärchenterpenthins in Benzin gelöst dreht rec das Öl links.

Prüfung. Im Gegensatze zum Lärchenterpenthin neh andere Coniferenharze, welche durch längeres Erwärmen kleiner Quantität völlig von Öl befreit sind, bei Digestion dem doppelten Gewichte Weingeist von 65 Gewichtsproce Krystallform an und trocknen daher, in dünner Schicht gebreitet und wiederholt mit jenem schwachen Weingeist feuchtet, zu einem trüben Firniss ein. Dieses Verhalten kan manchen Fällen die Fälschung des Lärchenterpenthins verrat dessen Eigenschaften übrigens ziemlich characteristisch sind

Geschichte. Er war den Alten schon wohl bekannt; M TIOLI, um 1550, beschrieb die Gewinnung der „Terebint larigna" bei Trient. Sie wurde über Venedig ausgeführt, a wohl auf venetianischem Gebiete gesammelt und daher *Terebinthina veneta* bezeichnet.

§ 98. FICHTENHARZ. — RESINA PINI.

Zur Gewinnung von Harz wird hauptsächlich die Fi oder Rothtanne, *Pinus Abies* L (Abies excelsa DeC), he

gen, weil ihr Harzsaft vermuthlich im Durchschnitte ärmer erpenthinöl ist, als derjenige der unter Terebinthina com-s genannten Bäume.

Die ansehnlichste Menge dieses Harzes liefert Finnland, geringe Menge wird im Schwarzwalde gesammelt und noch ger im schweizerischen Jura. Man reisst in die Rinde ohne endung von Leitern Risse bis in die äussersten Schichten Holzes, wobei die Werkzeuge und daher die Art und Zahl Schnitte je nach der Gegend etwas wechseln.

Im Departement des Landes, in Westfrankreich, sammelt das an den Stämmen von *Pinus Pinaster* oder am Boden ocknende Harz unter dem Namen *Galipot*.

Das Harz der Fichte wird mit Wasser erwärmt und durch säcke, zuletzt unter Anwendung höchst einfacher Pressen, t. Das Harz schliesst nun ausser sehr wechselnden Mengen Terpenthinöl auch Wasser ein, welches ihm ein trübes An-n verleiht. Dieses „Wasserharz" wird durch Erwärmen in en Gefässen unter Umrühren von dem grössten Theile des sers befreit, wobei auch das meiste Terpenthinöl verloren , da sich die umständliche Destillation in der Blase gewöhn-nicht lohnt.

Das Harz wird in der Regel nicht so lange erwärmt, bis nach völliger Entwässerung, klar wird, sondern stellt eine ine, trübe und amorphe Masse von eigenthümlichem, nicht genehmem Geruche dar. Nach längerer Aufbewahrung nt sie, wenigstens an der Oberfläche, körnige oder mehlige chaffenheit an, indem sich microscopische Krystalle, wohl etsäure, bilden; wahrscheinlich wird diese Aenderung durch vesenheit des ätherischen Öles begünstigt. Die sehr schön sichblüthrothe Farbe des frischen Fichtenharzes verliert in kurzer Zeit.

Das Fichtenharz ist somit ein wechselndes Gemenge von stallisirbarer, gewöhnlich aber noch in amorphem Zustande harrender Harzsäure mit Terpenthinöl und Wasser. Das kene spröde Galipot hingegen ist ein schon für das unbe-fnete Auge durch und durch krystallinisches, hellbraunes r gelbliches Harz. Vermittelst ätherhaltigen Weingeistes n man demselben etwas amorphes Harz (Pininsäure) und penthinöl entziehen, worauf der Rückstand aus kochendem ingeist krystallisirt die *Pimarsäure* $C^{20} H^{30} O^{2}$ (nach Pinus *ritima*, wie Pinus Pinaster von POIRET benannt worden war) ert.

Diese Krystalle sind sehr geneigt, ohne Aenderung der ammensetzung bei der Aufbewahrung ihre Form zu ver-en, so dass sie selbst aus weingeistiger Lösung nicht wieder

krystallisiren. Diese amorphe *Pininsäure* scheint ein all meiner Bestandtheil der Coniferenharze zu sein. Das Amn niumsalz und Natriumsalz der Pimarsäure krystallisiren, ni das Kaliumsalz.

Prüfung. Fichtenharz und Galipot sind zunächst mit (bei Colophonium angegebenen Lösungsmitteln zu behande gröbere Unreinigkeiten bleiben zurück.

Der Wassergehalt wird bestimmt, indem man Stückch des Harzes über Chlorcalcium hinstellt, bis bei erneuerter Z kleinerung kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Wird das Ha im Wasserbade ausgetrocknet, so verliert es ausser dem Wass allmählich auch das Terpenthinöl.

Fett kann im Fichtenharze gefunden werden, wenn m letzteres mit Weingeist digerirt, worin es sich löst. Das zurü bleibende Fett wird verseift, die Seife ausgesalzen und Unterlauge (nach § 40) auf Glycerin geprüft.

Sollte es sich um Ricinusöl handeln, so ist die vorläuf Trennung vermittelst Weingeist unzulässig, weil sich das cinusöl in Weingeist löst.

Geschichte. Das von jeher benutzte Harz der Fichte w in der pharmaceutischen Literatur seit dem XVII. Jahrhund oder früher als *Pix burgundica* bekannt, welcher Name s erhalten hat, obgleich Burgund kein derartiges Harz me liefert.

§ 98. COLOPHONIUM.

Gewinnung. Das von ätherischem Öle und Wasser freite Harz der tannenartigen Nadelhölzer (Abietineen) hei Colophonium. In grossartigstem Masstabe wird es geg wärtig gewonnen von den bei Terpenthin genannten nordar ricanischen Pechtannen *Pinus australis* und *Pinus Tae* Der Terpenthin derselben wird grösstentheils an Ort und Ste in grossen Kupferblasen ohne Wasser erhitzt, bis das Öl üb gegangen ist und hierauf das Colophonium, dort wie in En land Rosin genannt, abgelassen. Je nach der Beschaffenh des Rohmaterials und dem Grade der Erhitzung, welcher (Harz ausgesetzt wird, fällt die Farbe des Colophoniums hel oder dunkler aus. Hauptstapelplätze ungeheurer Massen C lophoniums (jährlich gegen 700 000 Fässer) und Terpenthin (125 000 Fässer) sind Wilmington, der Hafen Nord-Carolin Savannah in Georgia, Mobile in Alabama am mexicanisch Golf. Auch Bordeaux führt jährlich ungefähr 4 Mill. kg. Co phonium und 1 Mill. kg Terpenthinöl aus.

Eigenschaften. Die schönsten Sorten des Colophoniums gelblich, vollkommen durchsichtig, die geringsten dunkel-n und durchscheinend. Es ist eine sehr spröde, gross-helig springende Masse von $1{,}_{07}$ sp. G., bei 80° erweichend bei 90° bis 100° schmelzend. Von 150° an beginnt es zu zersetzen, kann aber mit gespannten Wasserdämpfen lirt werden. Es löst sich bei 20° in 8 Th. Weingeist von und erfordert weit weniger absoluten Alcohol zur Lösung. : wird auch erreicht durch Aceton, Chloroform, Schwefel-:nstoff; die Lösungen sind schwach fluorescirend.

Die verschiedenen Ethane des americanischen Petroleums, in, Ligroïn, Petroleumäther verhalten sich in Betreff ihres ngsvermögens dem Colophonium gegenüber sehr un-h.

Mit Wachs, Fetten und Bleipflaster lässt sich dasselbe zu-nenschmelzen. Es löst sich leicht in weingeistigem und erigem Alkali, treibt beim Kochen mit den alkalischen Car-ten die Kohlensäure aus und bildet hierbei in Wasser he Alkalisalze, die *Harzseifen*, welche durch Kochsalz schieden werden können wie die eigentlichen Seifen (p. 200). concentrirte Auflösung der Natronharzseife (Natriumabietat) m Stande, noch erhebliche Mengen Colophonium aufzu-en; beim Verdünnen dieses „Harzleimes" entsteht eine ige Flüssigkeit, in welcher sehr fein vertheilte Harztheil-schweben. Sie dient zum sogenannten Leimen des Pa-. Aus den Auflösungen der Harzseife wird durch Säuren tsäure gefällt.

Die frische Lösung des schönsten Colophoniums in star-Weingeist zeigt weder saure Reaction, noch Rotations-ögen; bei Verdünnung mit Wasser tritt die saure tion ein.

Zusammensetzung. Das Colophonium besteht fast ganz einem amorphen Körper von der Formel $C^{44} H^{62} O^4$.

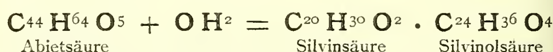
Veränderungen. Grob gepulvertes Colophonium mit Wein-von nur $0{,}_{890}$ spec. Gew. geschüttelt und längere Zeit in elinder Wärme zusammengestellt, dass die Stückchen nicht nmenkleben, verwandelt sich allmälig grösstentheils in ein ges Krystallpulver von *Abietsäure* $C^{44} H^{64} O^5$, welche ab-schen und aus dem dreifachen Gewichte Weingeist von spec. Gew. umkrystallisirt, nicht unter 120° erweicht und n 130° schmilzt. Die Lösung der Abietsäure in Weingeist, n weit mehr erforderlich ist als bei Colophonium, röthet nus und ist mit Rotationsvermögen ausgestattet. Sie bildet

durch Austausch von H^2 gegen 1 At. eines zweiwerthigen talles oder 2 Atome eines einwerthigen Metalles Salze, denen z. B. das des Natriums krystallisirbar ist.

Der Uebergang des Colophoniums in Abietsäure be wie die Formeln lehren, auf dem Eintritte von OH^2; das phonium ist demnach das Anhydrid der Abietsäure. In lebenden Bäumen kommt wohl nur Anhydrid vor; die H tropfen treten klar aus und trocknen bei Ausschluss Feuchtigkeit zu durchsichtigem Firnisse ein. Bei längerem weilen an der Luft jedoch scheiden sich in manchen Te thinen, z. B. denjenigen der Fichte und Föhre, bald Kry von Abietsäure aus, ohne Zweifel in Folge der Aufnahme Wasser. Die hierbei nothwendige Beweglichkeit der H theilchen wird in der Natur durch das Terpenthinöl verm oder befördert, so wie bei der künstlichen Darstellung Abietsäure aus Colophonium dem Alcohol die Uebertra des Wassers zufällt.

In alcoholischer Lösung wird die Abietsäure durch Nat amalgam in *Hydrabietsäure* $C^{44}H^{68}O^5$ verwandelt, welche ihr Natriumsalz gut krystallisirt.

Wird weingeistige Lösung der Abietsäure mit trock Chlorwasserstoff gesättigt, so erwärmt sie sich und gibt Erkalten Krystalle von *Silvinsäure*, während amorphe Sil säure in Lösung bleibt; der Vorgang entspricht vielleicht gender Gleichung:



$$\underset{\text{Abietsäure}}{C^{44}H^{64}O^5} + OH^2 = \underset{\text{Silvinsäure}}{C^{20}H^{30}O^2} \cdot \underset{\text{Silvinolsäure}}{C^{24}H^{36}O^4}$$

Die procentische Zusammensetzung der Abietsäure, Pi säure, Pininsäure und Silvinsäure geht so wenig auseina dass die Eigenthümlichkeit jeder dieser Säuren noch wei Beweise bedarf.

Durch Salpetersäure wird das Colophonium heftig a griffen und liefert nach sehr anhaltender Einwirkung krystal bare Säuren, nämlich *Trimellithsäure* $C^6H^3(COOH)^3$, d heissem Wasser leicht löslich ist, schwer lösliche *Isoph säure* $C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ und *Terebinsäure* $C^7H^{10}O^4$. Let zerfällt beim Erhitzen in CO^2 und Pyroterebinsäure C^6H (vergl. § 176).

Der trocknen Destillation unterworfen gibt das Colo nium eine grosse Zahl verschiedener Producte, worunter flüchtige durch starken Geruch und Fluorescenz ausgezeic

welche unter dem Namen *Harzöl* Verwendung finden, zu Schmierölen. Daraus lassen sich das bei 97° sie- *Colophonon* $C^{11}H^{18}O$ so wie ein Kohlenwasserstoff ^{16}, bei 160° siedend, abscheiden.

Bei der Destillation des Colophoniums mit Kalk entsteht r Aceton $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CO$ und Amylen C^5H^{10} auch ein aroma- s bei 95° siedendes Öl $C^5H^{10}O$, sowie gasförmige Kohlen- rstoffe. Mit Zinkstaub destillirt liefern Colophonium und säure Kohlenwasserstoffe, die vom Benzol, Naphthalin Anthracen abzuleiten sind.

Geschichte. In der ältern Pharmacie hiess das Colopho- auch Pix graeca; der erstere Name scheint von der ioni- Stadt Kolophon an der kleinasiatischen Küste, nördlich Ephesus, herzurühren. Demnach ist wohl anzunehmen, dass d eine Art Fichtenharz ursprünglich aus Griechenland oder n Colonien kam. Colophonium wurde im XVI. Jahrhundert utschen Apotheken getroffen.

§ 99. BERNSTEIN. — SUCCINUM.

Vorkommen. Bernstein findet sich in vielen, besonders in ichen Gegenden in Ablagerungen der unserer jetzigen unmittelbar vorausgegangenen geologischen Zeiträume. veitem am reichsten daran ist die preussische Küste von ig bis Memel und zwar vor allem aus die frische Nehrung die Westküste des Samlandes. Der Strand von Pillau bis erort ist die klassische Bernsteinküste, indem die heftigsten weststürme den Bernstein ablösen und an das Land werfen die eigentlich bernsteinführende sandige Thonschicht, die e Erde" der Strandberge, durch Gräbereien ausgebeutet Hier, wie namentlich in Palmniken, kommt der Bernstein an der ursprünglichen Bildungsstätte vor, an die meisten n Fundorte ist er erst hingeschwemmt worden. Südlich Memel, an der kurischen Nehrung, besonders in Schwarzort, rn ausserdem die Dampfbaggerschiffe ansehnliche Mengen stein zu Tage, so dass die jährliche Ausbeute Preussens 00 bis 130 000 kg beträgt. Er geht zu Schmuckgegen- en verarbeitet, auch als Bestandtheil von Räucherpulvern, tsächlich aus Danzig, Königsberg, Berlin grossentheils nach Orient bis Japan und China.

Der Bernstein ist das Harz ausgestorbener Coniferen, be- rs des *Pityoxylon succiniferum* KRAUS (Pinites succinifer

Göppert & Berendt). Im Laufe der Zeit erhärtend, s der Bernstein gelegentlich Pflanzen und Pflanzentheile, s Insecten ein, welche häufig sehr gut erhalten sind und ausgestorbenen Arten angehören.

Eigenschaften. Für pharmaceutische und technische Z kommt nur Bernstein in Betracht, welcher zu künstler Verarbeitung ungeeignet ist. Derartige kleine, rissige, u Stücke betragen in Ostpreussen ungefähr die Hälfte der beute und heissen dort Schlick, Sandstein oder Schlauber Farbe des Bernsteins ist weisslich gelb, grünlich, röthli braun; an der Luft dunkelt er etwas nach. Undurchsi weisse oder schwachgelbliche Stücke, die sogenannten *Kn* enthalten am meisten Bernsteinsäure. Diese unschein Waare, welche oft leichter als Wasser ist, verdient also pharmaceutischen Standpunkte aus den Vorzug.

Das specifische Gewicht des Bernsteins beträgt 1, $1_{,095}$, seine Härte kommt mit derjenigen des Steinsalze Gypses überein. Durch Reibung mit Wolle wird er electrisch; der Bruch ist flach muschelig, glänzend.

Der Bernstein ist ein Gemenge, welches von keiner F keit vollständig aufgenommen wird. Von 100 Theilen k gelben Bernsteins, den man fein pulvert, werden beim Erw mit den nachstehenden Flüssigkeiten durchschnittlich die gesetzten Mengen aufgelöst: Aether 18 bis 23, Alcohol 2 25, Terpenthinöl 25, Chloroform 20 Th.; Benzin nur Sp Die Schmelzpuncte der in Lösung gebrachten Harze liegen 105° bis 140° aus einander. Erhitzt man Bernstein mit penthinöl in geschlossenem Rohre bis zum Schmelzpuncte löst er sich kaum reichlicher als zu $^1/_4$.

Zusammensetzung. Reinste Stücke Bernstein bestehen der Asche abgesehen, annähernd aus:

10 C	120	$78_{,9}$
16 H	16	$10_{,5}$
O	16	$10_{,6}$
	152	$100_{,00}$

Dieselben Procentzahlen bietet auch der Campher, ma ätherische Öle, sowie nahezu die Silvinsäure (§ 98) und Cop säure dar; auch das durch Aether aus dem Bernstein aus bare weiche Harz. Ausserdem kommt im Bernstein ein e thümlicher Campher, vermuthlich in Form eines Esters, ersterer ist also keineswegs als eine bestimmte chemische bindung aufzufassen.

Zersetzungen. Erhitzt man den Bernstein, so entwickelt ampfergeruch, erweicht, bläht sich von etwa 280° an nd liefert *Bernsteinöl*, Wasser, *Bernsteinsäure* und sehr ge Mengen der riechenden Glieder der Fett-säurereihe), zuletzt auch ein wenig Bernsteincampher $C^{10} H^{18} O$. ähr 70 Procent bleiben als glänzend schwarze Masse, *steincolophonium*, zurück, welches in Terpenthinöl oder l gelöst einen sehr geschätzten Firniss abgibt. Deshalb auch diese Verarbeitung der Bernsteinabfälle fabrikmässig geführt (vgl. bei Bernsteinsäure).

Wird fein gepulverter Bernstein mit concentrirter Kalilauge re Zeit auf 100° erwärmt, so gibt die neutralisirte Flüst die Reactionen der Bernsteinsäure und nach Ueberung mit Säure keinen oder doch nur einen geringen rschlag. Bei stärkerer Einwirkung der Lauge sub der schon genannte Campher, welcher mit dem ocampher isomer und ebenfalls rechts drehend ist; man davon nur wenige Tausendstel vom Gewichte des steins. In der Lauge findet sich kein Schwefelkalium; usserst geringen Spuren von Schwefelwasserstoff, die sich Erhitzen von Bernstein in einem Rohre oft nachweisen n, stammen vermuthtlich von zufälliger Verunreinigung mit n Sulfate her. Mitunter finden sich auch Schwefelkiesalle im Bernstein. Klare Bernsteinstücke hinterlassen beim rennen keine Asche und selbst die unsaubersten Sorten Bernsteins geben nur etwa $^1/_5$ pC Asche.

Prüfung. Einzelne Stücke Copal sehen dem Bernstein hend ähnlich; sie entwickeln als feines Pulver mit Kali gekocht einen ganz andern Geruch als der Bernstein geben an das Kali keine Bernsteinsäure ab, die überhaupt ndern Harzen nicht vorkommt. Der Schmelzpunct der en Copalsorten liegt weit tiefer als der des Bernsteins. marharz, meist weisser und viel leichter zerreiblich als stein, kann nicht wohl damit verwechselt werden.

Geschichte. Die schön gelben Legirungen von Gold und r hiessen bei den Griechen und selbst noch im deutschen lalter Electron (ὁ ἤλεκτρος), weshalb dieser Name (das t τὸ ἤλεκτρον) auf den ähnlich gefärbten Bernstein überen wurde, den die Griechen schon im VII. Jahrhundert vor hoch schätzten und von der samländischen Bernsteinküste lten. Bernsteinschmuck war von jeher bei den südeuropäin und orientalischen Völkern so beliebt, wie etwa die Geze im nordischen Alterthum, so dass der Bernsteinhandel

den urältesten Völkerverkehr zwischen dem Süden und No Europas anregte.

§ 100. DRACHENBLUT. — RESINA DRACONIS.

Calamus Draco WILLDENOW *(Daemonorops Draco* M TIUS), eine der klimmenden südasiatischen Rotangpalmen, t kirschgrosse Schuppenfrüchte, welche bei der Reife mit rot Harze bedeckt sind. Dasselbe wird abgeschüttelt, gesiebt in heissem Wasser zu Kugeln oder Stäbchen geformt, die in Palmblätter einschlägt. Durch Auskochen der Früchte Wasser erhält man eine geringere Sorte Drachenblut in Mas welche oft verfälscht wird. Das Drachenblut wird im Südo von Sumatra und im südlichen Borneo gesammelt. Die Sorte ist schön roth, spröde, von schwachem, süsslichem etwas aromatischem Geschmacke, bei 120° unter Entwickel reizender Benzoësäuredämpfe schmelzend.

In den bei Colophonium genannten Flüssigkeiten löst das Drachenblut leicht; aus der Auflösung in Lauge fäll auf Zusatz von Säuren als braune Gallerte, welche beim Tr nen wieder das ursprüngliche Aussehen annimmt. Je nach Sorte bleiben bei der Auflösung des Drachenblutes 20 bis 3 Rückstand, hauptsächlich Pflanzenreste. Der gelöste Theil, muthlich ein gemischter Körper, entspricht procentisch na der Formel $C^{20} H^{20} O^4$.

Bei der trockenen Destillation des Drachenblutes e man Benzoësäure, Toluol $C^7 H^8$, Styrol $C^8 H^8$, vermut auch Benzalcohol $C^7 H^8 O$ und Pyrogallol oder Phenol. Schmelzen mit Kali gibt es Phloroglucin, Paraoxybenzoës Protocatechusäure, Fettsäuren, wie manche andere aromati Harze.

Prüfung. Gröbere Verfälschungen würden sich bei Auflösung des Harzes im Rückstande zeigen; fremde Harz einträchtigen sehr bald das Aroma und die Farbe des Drac blutes.

Geschichte. Zur Zeit von DIOSCORIDES kam Drache unter dem Namen *Kinnabari* von der Insel Socotra in arabischen See von einem nicht bekannten Baume. Im M alter wurde welches gesammelt von *Dracaena Draco* (L ceae) auf Madeira, Porto Santo und den Canarischen In Erst in neuerer Zeit, sicher seit Anfang des vorigen J hunderts wird das ostindische Drachenblut, hauptsächlic Firnissen, gebraucht.

§ 101. GUAIAKHARZ. — RESINA GUAIACI.

Vorkommen. Gewinnung. Das dunkelbraune Kernholz *Guaiacum officinale* L enthält ungefähr 25 pC Harz, welches St. Domingo theils an den Bäumen selbst gesammelt, theils eit grösserer Menge aus Stammstücken durch Erhitzung freiem Feuer geschwelt wird. Letzteres wird ziemlich in Blöcken, ersteres in Körnern von 1 bis 3 cm Durch-er ausgeführt.

Eigenschaften. Das Guaiakharz bricht leicht in glänzende lichbraune durchscheinende Splitter; das graue Pulver färbt bald grün, muss daher vor Licht und Luft geschützt wer- Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmak etwas zend, specifisches Gewicht ungefähr 1,2. Bei 85° schmilzt vobei der etwas an Benzoë erinnernde Geruch deutlicher ortritt. Die Eigenthümlichkeit des Guaiakharzes zeigt sich n darin, dass es zwar von der Mehrzahl derjenigen Flüssig-n aufgelöst wird, welche überhaupt die Harze aufzunehmen nögen, nicht aber von Terpenthinöl und Schwefelkohlen-, fast gar nicht von Benzin. Durch Oxydationsmittel wird Guaiakharz überdies prachtvoll blau gefärbt; lässt man z. B. frische alcoholische Lösung oder einen mit Benzin herge-ten Auszug in dünner Schicht eintrocknen und besprengt Rückstand mit frischer verdünnter weingeistiger Eisen-ridlösung, so tritt jene Färbung sehr schön ein. Die Blau-ung wird auch durch Ozon hervorgerufen und dient als gens auf dasselbe.

Zusammensetzung. Das Harz ist eine sehr gemischte stanz, woraus zunächst vermittelst weingeistiger Aetzlauge *iakharzsäure* $C^{20}H^{26}O^{4}$ gewonnen werden kann. Dieselbe öslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt, ob-l das rohe Harz völlig amorph ist, und färbt sich mit dationsmitteln nicht blau. Wird die Mutterlauge nach dem krystallisiren des guaiakharzsauren Kaliums mit Salzsäure rsättigt, so fällt hauptsächlich *Guaiakonsäure* $C^{19}H^{20}O^{5}$ aus, welche nicht krystallisirbar ist und nur amorphe Salze rt. Sie ist sehr wenig löslich in Benzol und Schwefel-lenstoff, sehr lichtempfindlich und färbt sich mit Oxyda-smitteln schön blau. Wird rohes Guaiakharz mit Benzol gezogen, so geht ausser der Guaiakharzsäure genug Guaiakon-e in Lösung, um die blaue Reaction zu geben.

Wird rohe Guaiakonsäure mit Aether behandelt, so bleibt Rückstand ein amorphes Harz *(Guaiak-Betaharz)*. Guaiakon-

säure beträgt ungefähr 70 pC des rohen Harzes, Guaiakh
säure und das amorphe Harz jedes etwa 10 pC; 10 pC fa
auf nicht genauer untersuchte Stoffe.

Zersetzungen. Bei der trockenen Destillation liefert
Guaiakharz verschiedene farblose aromatische Flüssigkei
z. B. das nach Bittermandelöl riechende *Guaiacen* (Guaiol) C^5H
bei 118° siedend, *Guaiacol* $C^7H^8O^2$, *Kreosol* $C^6H^2\left\{\begin{array}{l}O\\C\\C\end{array}\right.$
beide letztere zwischen 200° und 220° übergehend.

Zuletzt sublimiren geruchlose, bei 180° schmelzende Kryst
von *Pyroguaiacin* $C^{19}H^{22}O^3$, welches sich mit Eisenchl
grün und mit warmer Schwefelsäure blau färbt.

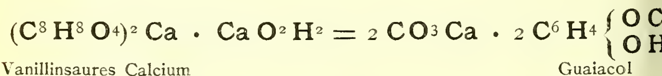
Beim Schmelzen des Guaiakharzes mit Kali werden eb
falls aromatische Substanzen gebildet.

Guaiacol entsteht auch in folgender Weise: Das Van
ist das Aldehyd der Vanillinsäure, welche durch Oxydation
erstern oder seiner Zuckerverbindung, des Coniferins, entst

$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OCH^3\\OH\\COH\end{array}\right.$ (Methyläther des Protocatechusäurealdehyds o

Vanillin) gibt $C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OCH^3\\OH\\COOH\end{array}\right.$ (Monomethylprotocatechusä
oder Vanillinsäure).

Wird das Calciumsalz dieser letztern mit Kalkhydrat
trockenen Destillation unterworfen, so tritt Guaiacol (Pyr
techinmethyläther) auf:



$$(C^8H^8O^4)^2Ca \cdot CaO^2H^2 = 2\,CO^3Ca \cdot 2\,C^6H^4\left\{\begin{array}{l}OC\\OH\end{array}\right.$$

Vanillinsaures Calcium — Guaiacol

Geschichte. ULRICH VON HUTTEN schilderte schon 1
das Guaiakharz; es war im folgenden Jahrhundert in die A
theken eingeführt, wo auch ein Gemisch der obengenann
aromatischen Flüssigkeiten durch trockene Destillation
Guaiakholzes und wohl auch des Harzes unter dem Na
Oleum ligni sancti dargestellt wurde.

XI. GRUPPE DES BENZOLS.

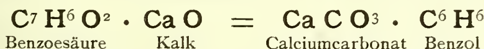
§ 102. BENZOL.

Vorkommen. In der Natur scheint sich Benzol unter den ndtheilen des Erdöles von Rangoon in Hinterindien zu 1.

Bildung. Es entsteht sehr häufig bei der trockenen llation organischer Körper, aus denjenigen von saurer besonders bei Gegenwart von fixen Alkalien. Künstlich sich das Benzol durch Condensation von 3 Molekeln len bei Rothglühhitze erhalten: 3 (H C ≡ C H) = $C^6 H^6$

Acetylen — Benzol

Darstellung. Reines Benzol erhält man durch Destillation Benzoësaure mit dem dreifachen Gewichte Kalk:



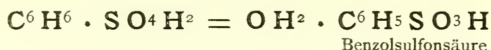
$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C^7 H^6 O^2} \cdot \underset{\text{Kalk}}{Ca\,O} = \underset{\text{Calciumcarbonat}}{Ca\,C\,O^3} \cdot \underset{\text{Benzol}}{C^6 H^6}$$

Im grossen jedoch gewinnt man es aus dem bei der llation des Steinkohlentheers zwischen 60° und 150° über- nden Antheile, welcher hauptsächlich Benzol, Toluol $C^7 H^8$ verwandte Kohlenwasserstoffe enthält. Dieses sogenannte e Steinkohlentheeröl wird wiederholt mit 5 pC concen- r Schwefelsäure geschüttelt, um flüchtige Basen, Naphthalin noch andere Körper aufzunehmen, hierauf mit schwach ischem Wasser gewaschen und wiederholt unter fractionirter ung rectificirt. Endlich setzt man das Product der Kälte m Krystalle von reinem Benzol zu erhalten.

Zusammensetzung.			
	6 C	72	92,3
	6 H	6	7,7
	$C^6 H^6$	78	100,0

Eigenschaften. Bei 0° erstarrt das Benzol zu rhombischen miden, welche bei 5° schmelzen. Das specifische Gewicht Benzols bei 15° ist = 0,88; es siedet bei 80°,5 und ver- nt leicht mit heller stark russender Flamme. Mit den gen Alcoholen, mit Aether und Estern, Chloroform,

Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen ist das Be mischbar, nicht mit Wasser. Es löst in der Wärme Schw Phosphor, Jod in reichlicher Menge. In concentrirter Schwe säure löst sich das Benzol beim Schütteln zu krystallisirba Benzolsulfonsäure auf:



$$C^6H^6 \cdot SO^4H^2 = OH^2 \cdot C^6H^5SO^3H$$

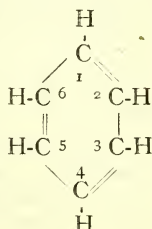
Benzolsulfonsäure

Geschichte. Das Benzol wurde 1825 von FARADAY deckt, indem er Fett durch glühende Röhren leitete und Destillationsproducte verdichtete; er nannte dasselbe Dopp Kohlenwasserstoff. MITSCHERLICH erhielt es 1833 bei der De lation von Benzoësäure mit Kalk und bezeichnete es als *Benz* LIEBIG schlug dafür den Namen *Benzol* vor. 1842 wurde Benzol von LEIGH im Steinkohlentheer aufgefunden; MANSFI unternahm 1847 zuerst die Gewinnung von Benzol aus Theer, welche seit der Einführung der Anilinfarben von grosser Wichtigkeit geworden ist.

Nicht minder folgenreich erweisen sich die theoretisc Ansichten, welche seit 1865 von KEKULÉ in Betreff der stitution des Benzols entwickelt und von ihm und vielen and Chemikern auf zahlreiche andere, dem Benzol zunächst wandte Körper, die sogenannten *aromatischen Verbindung* ausgedehnt worden sind.

Hiernach wird das Benzol als Grundverbindung, Kern, aromatischen Körper aufgefasst; mit jedem Atom Kohlens ist in gleicher Weise ein At. Wasserstoff verbunden; die Koh stoffatome jedoch haften abwechselnd mit ungleicher Affinit kraft an einander, nämlich mit einfacher oder mit doppe Bindung.

Die zahlreichen Reactionen, denen die aromatischen K per unterliegen, werden versinnlicht, wenn man für den Auf des Benzols folgendes Schema zu Grunde legt:

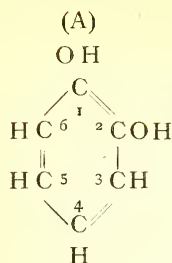


In der Benzolmolekel ist demnach das mit 2 bezeichnete ı Kohlenstoff mit dem ersten Atom durch zwei Affinitäten ınden, mit dem dritten Atom nur durch eine u. s. w.

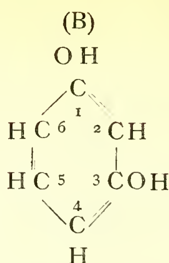
Der Wasserstoff kann sehr leicht ausgetauscht werden n einwerthige Elemente oder einwerthige Atomgruppen. hränkt sich diese Substitution auf ein Atom H, so lässt nicht nachweisen, welches der 6 Wasserstoffatome verzt worden ist. Wollte man auch annehmen, dass je nach verschiedenen Darstellungsweisen, welche Monochlorbenzol ^{5} Cl zu liefern im Stande sind, in einem Falle das Wasserıtom bei 1 gegen Cl ausgewechselt worden sei, in einem rn Falle das H-Atom bei 3, so lassen sich doch keinerlei rschiede an dem Monochlorbenzol auffinden. Ebenso versich die einwerthige Gruppe Hydroxyl, O H; wird der ausch eines H im Benzol gegen O H in dieser oder jener e vollzogen, so ist das Product doch niemals etwas ans als Phenol C^6H^5OH. Ferner liefert die einwerthige ppe C O O H immer nur *Benzoësäure* C^6H^5COOH. rs aber ist es, wenn zwei Wasserstoffatome des Benrnes ausgewechselt werden. Vorausgesetzt, dass eines beiden Atome dasjenige bei 1 sei, so kann die titution eines zweiten bei 2, 3 oder 4 erfolgen. Der Ab1 des eintretenden Elementes oder der Atomgruppe von dann je nach der Eintrittsstelle ein verschiedener und die ste Umgebung gestaltet sich ebenfalls abweichend. Erfolgt Substitution bei 6, so bleiben diese Verhältnisse genau h wie in 2, und ebenso entspricht die Lage von 5 deren von 3. Den Fall von Substitution in 1 und in 2 benet man als Orthostellung, 1 und 3 als Metastellung, 1 4 als Parastellung der einwerthigen Atome oder Atompen, welche man sich als in den Benzolkern eingetreten tellt.

Aehnliche, nur verwickeltere Verhältnisse entstehen aus dem itte von drei Atomen oder Atomgruppen.

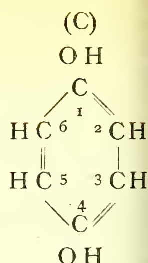
Zu diesen theoretischen Anschauungen ist Veranlassung ben worden durch sehr zahlreiche Thatsachen folgender Findet beispielsweise Ersatz von zwei H durch zwei roxyle O H statt, so können drei verschiedene Verbindunentstehen, nämlich Orthodihydroxybenzol, Metadihydroxyol und Paradihydroxybenzol:



Orthostellung
1 • 2



Metastellung
1 • 3



Parastellung
1 • 4

Die bildliche Darstellung des Baues des Benzolkernes u der eben angedeuteten Vorgänge in demselben ist ein Hü mittel zur Verdeutlichung; durch die Namen, welche jenen S lungen beigelegt werden, sollen in unzweideutiger Weise Un schiede hervorgehoben werden. Den obigen Skizzen entsprech gibt es nämlich drei wohlbekannte, procentisch gleich zus mengesetzte Körper, welche sich sehr bestimmt von einan unterscheiden. Man bezeichnet als *Ortho*-Dioxybenzol (A) *Pyrocatechin*, als *Meta*-Dioxybenzol (B) das *Resorcin* und *Para*-Dioxybenzol (C) das *Hydrochinon*. Die Eigenscha dieser drei isomeren Körper gehen thatsächlich sehr weit a einander; alle drei stammen vom Benzol ab, indem 2 (O statt 2 H eintritt. Die Eigenthümlichkeiten dieser Hydro benzole können also nur in der verschiedenen Stellung O H ihren Grund haben. Dasselbe gilt auch von den T hydroxybenzolen, *Pyrogallol* (Pyrogallussäure) und *Phlorog cin*, beide der Formel $C^6 H^3 (O H)^3$ entsprechend, welche eb falls ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Wird im Benzolkern 1 At. H durch O H und ein ande durch die Gruppe C O O H ersetzt, so stellen die Producte nach dem „chemischen Orte“, wo der Austausch stattgefund die drei nach der Formel $C^6 H^4 \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$ zusammengesetzt aber sehr von einander abweichenden Säuren *Salicylsä* (Orthostellung 1 • 2), *Oxybenzoësäure* (Metastellung 1 • 3) *Paraoxybenzoësäure* (1 • 4) dar.

Aehnliches gilt von der Phthalsäure, Isophthalsäure u Terephthalsäure, alle drei von der Formel $C^6 H^4 \begin{cases} C O O H \\ C O O H \end{cases}$

§ 103.
PHENOL.

Bildung. Das Phenol entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischer Stoffe, namentlich solcher, welche der Classe der aromatischen Verbindungen angehören oder dergleichen enthalten.

Das Benzol kann durch verschiedene Reactionen in Phenol übergeführt werden, da in letzterem O H die Stelle eines Atoms H im Benzol einnimmt. Auch umgekehrt lässt sich das Phenol wieder in Benzol verwandeln, z. B. durch glühenden Zinkstaub. Doch können auch Substanzen, welche der Classe der aromatischen Körper ferne stehen, Phenol liefern. Durch Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium entsteht z. B. Glycerinäther und Phenol (§ 119).

Darstellung. Zur fabrikmässigen Gewinnung von Phenol dienen die zwischen 165° und 190° übergehenden Antheile der schweren Oele, welche durch Rectification des Steinkohlentheers erhalten werden. Indem man das so erhaltene Theeröl noch einmal oder zweimal rectificirt, gelingt es, das Phenol in hohem Grade zu concentriren. Derartige, etwa zur Hälfte aus Phenol bestehende braune Oele finden schon Verwendung als *rohes Phenol*, *Acidum carbolicum crudum.* Mit starker Natronlauge gut gemischt, liefert dasselbe einen Krystallbrei von Phenolnatrium, von welchem flüssige Kohlenwasserstoffe und andere Unreinigkeiten abgegossen werden. Das Phenolnatrium auf ungefähr 170° erhitzt, erleidet keine Zersetzung, während manche andere ihm beigemischte Körper abdestilliren oder zerstört werden. Nach dieser Röstung löst man das Phenolnatrium im zehnfachen Gewichte Wasser auf, wobei sich noch mehr fremde Substanzen ausscheiden, und gibt eine durch besondere Versuche bestimmte eben hinreichende Menge Salzäure oder verdünnter Schwefelsäure zu, um das Phenol in Freiheit zu setzen. Es erhebt sich als ölige Schicht an die Oberfläche und wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und wieder destillirt. Dieses Product erstarrt an kühler Stelle grösstentheils; die Flüssigkeit wird beseitigt, die Phenolkrystalle nach dem Abtropfen gepresst und noch weiterer Reinigung unterworfen, indem man sie nochmals denselben Processe durchlaufen lässt. Nur durch so umständliches Verfahren gelingt die Trennung des Phenols von dessen homologen Begleitern, z. B. von den Kresolen $C^6 H^4 \begin{cases} C H^3 \\ O H, \end{cases}$ die dem Phenol ähnlich riechen und bei 185 bis 200° sieden.

Für manche practische Zwecke ist eine vollständige Reinig
des Phenols nicht nöthig.

Zusammensetzung.	6 C	72	76,6
	6 H	6	6,4
	O	16	17,0
	$C^6H^5(OH)$	94	100,0

Eigenschaften. Phenol krystallisirt z. B. aus Petrole
äther in sehr langen, farblosen Nadeln von 1,065 spec. G
bei 18°, die sich bei der Aufbewahrung nicht verändern,
44° schmelzen und bei 187° sieden. Die Dämpfe lassen
leicht entzünden und liefern durch ein glühendes Rohr getri
Benzol, Naphthalin und andere Producte. Aus offener Sc
verdampft das Phenol allmälig, rasch bei 100°. Etwas wen
rein schmilzt es in niedrigerer Temperatur, röthet sich
wird an der Luft feucht. Es besitzt einen eigenthümlichen,
grösserer Reinheit nicht unangenehmen Geruch und schme
z. B. in 100 Wasser gelöst, süss, dann nicht eben sehr
haltend brennend und kratzend. Aeusserlich wirkt das Ph
ätzend, innerlich giftig.

91,3 Th. Phenol verbinden sich mit 8,7 Wasser zu Kryst
$(C^6H^5OH)^2 + OH^2$, welche schon bei 16° schmelzen und
Wasser von 100° ab zu verlieren beginnen; eine Beimeng
dieses Hydrates oder des Kresols drückt den Schmelzpunct
Phenols herab oder verhindert die Erstarrung bei gewöhnli
Temperatur.

Mit 20 Th. Wasser von 17° gibt reines Phenol eine k
Lakmus nicht verändernde Flüssigkeit. Es wird ferner
leicht aufgenommen von Aether, Chloroform, 4 Th. Schw
kohlenstoff, von Weingeist und absolutem Alcohol, Glyc
und kaustischen Alkalien. Weniger reines Phenol löst sich
spärlicher und gibt mit den drei erstgenannten Flüssigk
trübe Lösungen, wenn es noch Wasser enthält. In kaltem
troleumäther ist das Phenol wenig löslich, aber reichlich b
Erwärmen. Von alkalischen Carbonaten und manchen an
gesättigten Salzlösungen wird es nur in geringer Menge
genommen.

20 Th. Phenol geben mit 10 starkem Weingeist oder
solutem Alcohol und 1 Th. officineller Eisenchloridlösung
grüne Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser
bleibt und eine schön violette, ziemlich beständige Farbe
nimmt, sofern die Verdünnung nicht das Verhältniss von 2
Wasser auf 1 Phenol überschreitet. Dieselbe violette Fa
wird durch Eisenchlorid in wässeriger Phenollösung hervo

1, nicht aber durch reducirtes Eisen, das man mit weinigem oder wässerigem Phenol schüttelt.

Durch wässerige oder alcoholische Auflösungen von Metalln wird die Auflösung des Phenols in Weingeist oder in fähr 20 Th. Wasser nicht gefällt. Die letztere trübt conirte Eiweisslösung und erzeugt auf Zutröpfeln von Essig-e eine reichliche Fällung; durch überschüssige Essigsäure das Eiweiss wieder aufgelöst.

Bromdämpfe, welche man in reichlicher Menge nach und in wässerige Phenollösung fallen lässt, erzeugen ohne Fär-r einen flockigen weissen Niederschlag von Tribromphenol $^{2}Br^{3}.OH$, welcher aus Weingeist in Nadeln anschiesst, die 92° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind. Sehr viele re Verbindungen, wie z. B. die Alkaloïde, das Aloïn, Leim len durch Brom ebenfalls gefällt, doch ist das Bromphenol chwer löslich, dass es noch aus einer Flüssigkeit zierlich tallisirt, welche in 57 000 Th. nur 1 Th. Phenol enthält. Bromphenol kann das Brom durch Digestion mit Natriumgam und etwas Wasser entzogen, und so das Phenol er hergestellt und in Lösung gebracht werden.

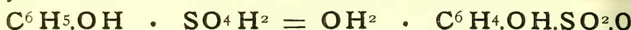
Wenn man Phenollösungen mit ein wenig Ammoniak ver-: und Bromdampf dazu treten lässt, so entsteht eine blaue bindung, welche weder von Choroform noch von Aether aufgemen wird, sondern in der wässerigen Schicht gelöst bleibt; Chloroform färbt sich dabei röthlich. Weingeist gibt mit blauen Verbindung eine grüne Lösung, welche nach dem rocknen einen rothen Rückstand hinterlässt, der durch noniak wieder blau wird. Auf Zusatz von Säuren wird die e Verbindung roth und löst sich dann in Aether; wird noch-s Ammoniak zugesetzt, so tritt wieder die blaue Färbung geht aber vom Aether in die wässerige Schicht über. se Reactionen eignen sich zum Nachweise kleinster Mengen nol; wenn auch nur die Wandungen eines Reagirrohres mit noniakhaltigem Phenol befeuchtet werden, so tritt auf Zusatz Bromdampf Blaufärbung ein.

Ebenso kann auch die rothe Färbung benutzt werden, che eine wässerige Phenollösung beim Erwärmen mit einer lösung von Quecksilberoxydulnitrat annimmt.

Salpetersäure verwandelt das Phenol je nach ihrer Conration und der Dauer der Einwirkung in Nitrophenol $H^4NO^2.OH$, Dinitrophenol $C^6H^3(NO^2)^2.OH$ oder Trinitronol *(Picrinsäure)* $C^6H^2(NO^2)^3.OH$.

Phenol wird bei 17° mit Leichtigkeit ohne Erhitzung von

mässig concentrirter Schwefelsäure (1,82 spec. Gew.) a nommen; erst bei Anwendung stärkerer Säure tritt hierbe wärmung ein. Von 60 bis 70° an bildet sich einbas krystallisirbare Phenolsulfonsäure:



$$C^6H^5.OH \ . \ SO^4H^2 = OH^2 \ . \ C^6H^4.OH.SO^2.O$$

Je nach der Temperatur bei der Einwirkung der Schw säure und der Dauer derselben tritt der Rest $SO^2.OH$ an schiedener Stelle ein und liefert Orthophenolsulfonsäure Paraphenolsulfosäure (vergl. Zinksulfophenolat § 272). dritte isomere Verbindung, Metaphenolsulfonsäure entsteht hi nicht, sondern bei der Erhitzung von metadisulfonbenzolsa Kalium $C^6H^4(SO^2.O)^2K^2$ mit Ätzkali. Rauchende Schw säure liefert zweibasische Phenoldisulfonsäure $C^6H^3 \begin{cases} 2\,(S(\\ OH \end{cases}$

§ 104.

Das Phenol ist ein Repräsentant einer Anzahl sehr e thümlicher Verbindungen, welche allgemein als *Phenole* zeichnet werden. Sie entstehen aus aromatischen Verbindu durch Eintritt von OH an Stelle von Wasserstoff: B C^6H^6 gibt Phenol $C^6H^5.OH$. Vom Aethan C^2H^6 stamm ähnlicher Weise der Aethylalcohol $C^2H^5(OH)$ ab. Man daher das Phenol als *Phenylalcohol* bezeichnet, auch wohl auf aufmerksam gemacht, dass es sich mit Schwefelsäure bindet. Während aber das Product hier eine recht bestän Sulfonsäure ist, erhält man durch Einwirkung von concentr Schwefelsäure auf einwerthige Alcohole Alkylsulfate (vergl Aether § 29). Von diesen Alcoholen unterscheidet sich Phenol ferner dadurch, dass es bei der Oxydation weder Aldehyd C^6H^4O, noch eine Säure $C^6H^4O^2$ liefert und eb wenig mit Chlorwasserstoff reagirt. Wird Phenol Chromsäure oxydirt, so entsteht unter anderem Chinon $C^6H^4O^2$, ein nicht saurer Körper von anderer Art als die Oxydationsproducte der Alco Mit mehr Recht lässt sich das Phenol als Säure auffassen sofern als es mit stark alkalischen Basen sehr leicht Ve dungen liefert, worin H des Hydroxyls dem Metall weicht welche zum Theil krystallisiren. Doch werden diese Ve dungen durch Kohlensäure zersetzt; in Ammoniak gelö Phenol vermag dasselbe bei gelindester Erwärmung nicht r zu binden. Das Phenol ist unfähig die Kohlensäure auszutrei endlich fehlt ihm die Gruppe COOH, welche für die org schen Säuren so höchst bezeichnend ist. Die Namen *Carbolsä* oder *Phenylsäure* sind daher für das Phenol nicht zutreffen

Prüfung. Die Reinheit des Phenols ergibt sich aus der ittelung seiner oben angeführten Eigenschaften, wobei zu hten ist, dass ein weniger reines, bei etwa 30° schmelzen- erst in 50 Theilen Wasser lösliches und etwas röthliches arat von den Pharmacopöen mit Recht noch zugelassen .

Bei rohem, dunkel gefärbtem flüssigem Phenol ist eine titative Bestimmung erforderlich. Man bindet zu diesem cke das Phenol an Aetznatron, scheidet es aus dieser indung wieder ab, wie oben bei der Darstellung, sowie Phenolnatrium angegeben und wiegt es in geschlossenem sse. Man kann auch nach einer vorläufigen Reinigung rohen Phenols dasselbe in Wasser lösen, mit Bromdampf nmenbringen, den Niederschlag von Tribromphenol bei trocknen, wägen und daraus den Phenolgehalt berechnen. Jeberschuss von Brom entsteht nur die dreifach gebromte indung $C^6H^2Br^3(OH)$.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 zuerst von RUNGE ranienburg aus Steinkohlentheer dargestellt und deshalb arbolsäure bezeichnet. LAURENT erhielt es 1840 reiner, e seine Zusammensetzung fest, lehrte es genau kennen nannte es Phenylhydrat oder Phensäure, acide phénique φαίνομαι, ich leuchte, mit Bezug auf den Theer der htgasfabrication, aus welchem das Phenol erhalten wird); IARDT führte den Namen Phenol ein. Es wurde zuerst in er Menge von SELL in Offenbach dargestellt, besonders seit 1859 in grossartigem Masstabe von CRACE-CALVERT nchester, nachdem die ausgezeichneten fäulnisswidrigen nschaften des Phenols die allgemeinste Aufmerksamkeit auf zu ziehen begonnen. Diese waren am Steinkohlentheer lem rohen Phenol zuerst 1859 durch LE BOEUF in Bayonne, durch LEMAIRE in Paris bemerkt und verwerthet worden; die hohe Bedeutung des Phenols in reinerem Zustande e erst seit 1863 durch den Chirurgen LISTER in Edinburg nt und sicherte alsbald dem Phenol eine der ersten n im Arzneischatze wie in der Technik.

PHENOLNATRIUM. — NATRIUM CARBOLICUM.

Stark concentrirte Natronlauge vereinigt sich unter Wärme- ckelung mit Phenol zu einer nach dem Erkalten krystallini- Masse von C^6H^5ONa, welche in überschüssiger Lauge

nicht löslich ist. Officineller *„Liquor natri carbolici“* w erhalten, indem man 5 Theile Phenol mit 1 Theile Aetzla mischt und mit 4 Theilen Wasser verdünnt. Diese Flüs keit ist alkalisch, mit Wasser und Weingeist mischbar scheidet auf Zusatz von Säuren Phenol in Tropfen aus.

Das Moleculargewicht des Phenols beträgt 94 und Na (= 40; die officinelle Lauge enthält 31 pC Na O H. 94 Phenol erfordern demnach 129 Th. Natronlauge und auf 5 Phenol kommen somit $6_{,9}$ Theile Lauge. Da die Praxis 1 Theil derselben vorschreibt, so wird eine Lösung Phenolnatrium in viel Phenol und Wasser erhalten.

Phenolnatrium erhält man auch durch Eintragen von trium in erwärmtes Phenol, bis das Metall nicht mehr aufgen men wird und die Wasserstoffentwickelung nachlässt. Die bindung krystallisirt nicht so leicht wie Phenolkalium.

§ 105. KREOSOT.

Darstellung. Das Kreosot ist ein Gemenge phenolart Körper, welche in den Rectificationsproducten des Buchenh theeres (vergl. bei Holzessig § 44) vorhanden sind. In man dieselben mit Aetznatron durchschüttelt, erhält man triumverbindungen der Phenole, von welchen sich verschie Unreinigkeiten als leichtere wasserreichere Schicht abheben sen. Hierauf werden die Phenole durch Schwefelsäure in heit gesetzt, abdestillirt, mit schwach alkalischem Wasser waschen und zwischen 204° und 210° rectificirt; oft ist Wiederholung der angedeuteten Behandlung erforderlich, farbloses Kreosot zu erhalten. Die Erzeugung desselben auf nur sehr wenige deutsche und englische Fabriken beschrä

Eigenschaften. An der Luft färbt sich das anfangs f lose Kreosot bald röthlich gelb; es besitzt eine höchst ei thümlichen Geruch, schmeckt brennend und ätzend und ist Wirkung auf Lakmuspapier. Sp. G. = $1_{,03}$ bis $1_{,08}$; Si punkt ungefähr 203°. Das Kreosot ist etwas dickflüssig bleibst selbst bei — 27° noch flüssig; es ist mischbar mit Ae absolutem Alcohol, Benzin, Chloroform, Eisessig, Schwefelkol stoff, aber nur wenig löslich in Wasser. Einzelne Kre sorten sind mit entwässertem Glycerin klar mischbar, dere nicht.

Mit 120 bis 150 Theilen heissen Wassers gibt das Kre eine klare Lösung, die sich beim Erkalten trübt und allmä nach Ausscheidung von Kreosottropfen klärt. Eine solche, d ruhiges Stehen oder Filtration bereitete, noch ziemlich b

schmeckende Lösung ist die *Aqua Kreosoti.* Nimmt nur 100 Th. Wasser, so erhält man ein trübes, sich sam klärendes Kreosotwasser. Frisch bereitete klare wäs-e Kreosotlösung nimmt mit einem Tropfen verdünnter achloridlösung dieselbe blaue Farbe an wie eine Phenol-ng, geht aber sofort in grau und auf Zusatz von Weingeist rün über. Bei Verdünnung von 1 Th. Kreosot auf 1000 ch tritt die Blaufärbung nicht mehr ein. Kreosot oder osotwasser färben sich in Berührung mit Bromdampf roth-n.

20 Th. Kreosot mit 1 Th. Eisenchloridlösung geschüttelt, en sich dunkler und nehmen auf Zusatz von 10 Th. Wein-eine gelbgrüne Farbe an, welche allmählich in braun über-; verdünnt man mit 200 Wasser, so scheidet sich Kreo-n Tropfen aus und die übrige Flüssigkeit ist nicht gefärbt. reducirtem Eisen und Weingeist geschüttelt, färbt sich das osot nicht.

In wässerigem Natron und Kali von der officinellen oder kerer Concentration ist das Kreosot reichlich löslich.

Fügt man zu Kreosot, das mit etwas Aether verdünnt ist, concentrirte alcoholische Kalilösung, so erhält man einen stallbrei von Kreosolkali $C^8 H^9 K O^2 + O H^2$, welcher sich Vasser klar löst.

Mit dem Phenol theilt das Kreosot die Eigenschaft, Fäul-und Gärung zu hindern; die Giftigkeit des Kreosotes ist geringer.

Zusammensetzung. Die hauptsächlichsten im Buchenholz-osot vorhandenen Körper sind: die *Kresole* oder Hydroxy-ole $C^6 H^4 \left\{\begin{matrix} O H \\ C H^3 \end{matrix}\right.$, von welchen wenigstens zwei der drei retisch möglichen isomeren Modificationen hier vorkom-; ihre Siedepuncte liegen zwischen 185 und 200°. Fer-*Phlorol*, entweder Dimethylphenol $C^6 H^3 \left\{\begin{matrix} (C H^3)^2 \\ O H \end{matrix}\right.$ oder ylphenol $C^6 H^4 \left\{\begin{matrix} C^2 H^5 \\ O H \end{matrix}\right.$, eine bei 220° siedende, bei −18° t erstarrende Flüssigkeit. *Guaiacol* oder Pyrocatechinmethyl-r $C^6 H^4 \left\{\begin{matrix} O C H^3 \\ O H \end{matrix}\right.$ identisch mit dem aus Guaiakharz (§ 101), un-ch in Glycerin, endlich *Kreosol* $C^6 H^3 \left\{\begin{matrix} O C H^3 \\ O H \\ C H^3 \end{matrix}\right.$, Siedepunct 219°.

Die Verhätnisse, in welchem diese Körper gemischt sind, hseln, so dass auch das Verhalten der Kreosotsorten zu Reagentien nicht genau gleich ist.

Prüfung. Das Kreosot kann mit Phenol verwechselt verfälscht werden, mit dem es manche Aehnlichkeit hat. reinem Zustande sind beide sehr leicht zu unterscheiden, ni aber, wenn sie gemischt vorliegen. Von Interesse wäre in dem weit theureren und in vielen Fällen anders wirken Kreosot eine Beimischung von Phenol ausfindig machen zu k nen, aber die Eigenschaften des letztern werden durch die genwart des Kreosots sehr verdeckt. Phenol in 100 Was gibt z. B. mit Eisenchlorid eine tagelang unverändert bl Mischung; schüttelt man aber wässerige Phenollösung mit Kr sot, so verschwindet die alsdann durch Eisenchlorid herv zurufende blaue Farbe nunmehr eben so rasch, als wenn Kr sot allein genommen worden wäre. Es gibt kein sicheres tel, um kleine Mengen Phenol in einfacher Weise im Kreo aufzufinden; erst bei starkem Zusatze von ersterem treten se Eigenschaften hinlänglich in den Vordergrund.

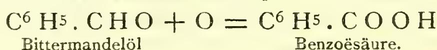
Die Prüfung muss darauf ausgehen, zu zeigen, dass Kreosot nicht von weniger als 120 Th. kalten Wassers gel werde, dass es nicht unter 200° siede und beim Schütteln 100 Th. Wasser demselben Geruch und Geschmack des Kr sots mittheile.

Geschichte. Das Kreosot wurde 1832 durch REICHENBA zu Blansko in Mähren aus dem Buchenholztheer abgeschied er setzte voraus, dass es beim Räuchern des Fleisches hau sächlich mitwirke und benannte es demgemäss nach χρ (Genitiv χρέως) und σώζειν, bewahren, retten. Das Kreo wurde dann mit dem Phenol verwechselt, bis HLASIWETZ 18 die Verschiedenheit nachwies.

§ 106. BENZOËSÄURE. — ACIDUM BENZOÏCUM.

Vorkommen. Das Microscop zeigt im Benzoëharze Kryst von Benzoësäure, welche sich durch erwärmten Schwefelkohl stoff ausziehen lassen. Perubalsam, Tolubalsam, das Canang oder Ilang - Ilang - Oel von *Cananga odoratissima* HOOKER THOMS. (*Unona odoratissima* DUN.) auf den Philippinen, e halten Ester der Benzoësäure; die beiden Balsame auch fr Benzoësäure und Zimmtsäure sowie Ester der letztern.

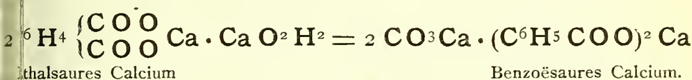
Bildung. Das Benzaldehyd (Bittermandelöl) geht an Luft allmälig in Benzoësäure über, rascher bei gelinder E wirkung von Chromsäure oder Salpetersäure:



$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C^6H^5.CHO} + O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C^6H^5.COOH}$$

Wenn Brombenzol mit Natrium tagelang im Wasserbade erhitzt und ein Strom trockener Kohlensäure durchgeführt wird, so entsteht Natrium-Benzoat: $C^6 H^5 Br \cdot 2 Na \cdot C O_2 = Na Br \cdot C^6 H^5 C O O Na$. Brombenzol (Phenylbromid) bildet sich bei wochenlangem Zusammenstehen von 1 Mol. Benzol und 2 At. Brom in gewöhnlicher Temperatur; nach dem Waschen mit wässerigem Kali geht bei 154° siedendes Brombenzol über.

Mit Kaliumchlorat gemengtes und mit Salzsäure durchfeuchtetes Naphthalin $C^{10} H^8$ geht grossentheils über in $C^{10} H^8 Cl^4$, welches man im Wasserbade durch Salpetersäure in Phthalsäure umwandelt. Diese wird an Kalk gebunden und während einiger Stunden bei Luftabschluss mit Kalk auf 300° bis 350° erhitzt, wodurch Benzoat entsteht:



$$C^6 H^4 \begin{cases} C O O \\ C O O \end{cases} Ca \cdot Ca O^2 H^2 = 2 C O^3 Ca \cdot (C^6 H^5 C O O)^2 Ca$$

Phthalsaures Calcium — Benzoësaures Calcium.

Letzteres wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

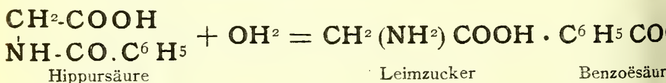
Darstellung. — A, *der pharmaceutischen Säure.* Officinell ist nicht die reine Säure, sondern eine mit geringen Mengen brenzlicher Stoffe behaftete; letztere bilden sich, zum Theil vielleicht auf Kosten der Benzoësäure selbst, wenn sie aus dem Benzoëharze direct sublimirt wird. Der grösste Theil desselben besteht aus amorphem, bei 75 bis 95° schmelzbarem Harze, welches die für sich erst bei 120° schmelzende Säure einhüllt und ihre Verflüchtigung hindert. Es kommt also darauf an, die Sublimation dadurch zu erleichtern, dass man die Benzoë nur in dünner Schicht erhitzt. Bei 145° verdampft die Benzoësäure schon sehr reichlich und von da ab bis gegen 200° bilden sich auch die gewünschten empyreumatischen Nebenproducte. Ueber das flache eiserne Gefäss, in welchem die Benzoë langsam und anhaltend erhitzt wird, legt man ein Blatt des porösen Papieres, um die zurückfallenden Krystalle nicht wieder in das erweichte Harz gelangen zu lassen. Die sublimirenden Krystalle verdichten sich grösstentheils an den Wänden eines aus starkem Papier geformten Hutes, welcher auf das Sublimationsgefäss gebunden wird. Dieser einfache Apparat kann in verschiedener Weise vervollkommnet werden, namentlich auch dadurch, dass man einen lebhaften Luftstrom durch denselben führt, welcher die Verdampfung der Benzoësäure wesentlich beschleunigt.

Immerhin ist es unmöglich, auf trockenem Wege die sämmtliche Säure zu gewinnen; die Ausbeute pflegt 8 pC nicht zu übersteigen.

B. *Darstellung der Säure aus Benzoë auf nassem W*
Diese lässt sich auf die Löslichkeit des benzoësauren Calci
in kochendem Wasser gründen. Der Säuregehalt der Be
bleibt wohl immer unter 20 pC; 2 Mol. Säure = 244 verlan
zur Sättigung 56 Ca O, 20 Th. Benzoësäure also 4,6 Th. A
kalk. Da aber auch der amorphe Theil der Benzoë von sa
Natur ist, so beansprucht sie weit mehr Kalk, denn in er
Linie wird sich das unlösliche Calciumsalz der amorphen H
säure bilden. Man digerirt 4 Th. gepulverte Benzoë mit 1
Kalk und 10 Th. Wasser einen Tag lang unter Erneuerung
Wassers, kocht dann mit 50 Wasser unter Umrühren auf e
30 bis 40 ein, filtrirt heiss, kocht den Rückstand noch
aus und concentrirt die gesammte Lösung auf 15 Th. D
kann durch Kohlensäure von überschüssigem Kalk und et
Harz befreit werden und lässt hierauf nach Zusatz von S
säure allmählich die Benzoësäure anschiessen, welche mit
wenig kaltem Wasser gewaschen, gepresst und aus ih
zwanzigfachen Gewichte kochenden Wassers umkrystall
wird.

Dieser für sich den Anforderungen der Pharmacopöen n
entsprechenden Säure können die vorgeschriebenen Eigensc
ten ertheilt werden, wenn man sie mit etwas Benzoë der S
mation nach A unterwirft.

C. *Benzoësäure aus Hippursäure.* Chinasäure, Ben
säure und andere aromatische Verbindungen werden im O
nismus in Hippursäure umgewandelt; Natriumsalze und Calci
salze der letztern finden sich im Harne der Grasfresser. V
Harn der Pferde oder Kühe auf $^1/_6$ oder $^1/_{10}$ concentrirt
mit Salzsäure versetzt, so fällt die Hippursäure heraus. D
Kochen mit Aetzlauge oder concentrirter Salzsäure zerfällt
in Amidoessigsäure, den sogenannten Leimzucker (Leims
Glycocoll) und Benzoësäure:



$$\begin{matrix} CH^2\text{-}COOH \\ NH\text{-}CO.C^6H^5 \end{matrix} + OH^2 = CH^2(NH^2)COOH \cdot C^6H^5CO\ldots$$

Hippursäure — Leimzucker — Benzoësäur

An dieser Benzoësäure pflegt ein unangenehmer, oder
denfalls ein von der officinellen Säure abweichender Ger
stark zu haften, der sie von pharmaceutischer Verwend
ausschliesst.

Zusammensetzung der Benzoësäure.	7 C	84	68
	6 H	6	4
	2 O	32	26
C^6H^5COOH		122	100

§. 107.

Eigenschaften. Sublimirte Säure bildet Blättchen und sehr kere weiche Nadeln; aus verdünntem Weingeist krystallisirt in sechsseitigen Säulen, deren spec. Gew. bei 17 ° höher als $1,_{27}$; sie sinken in Schwefelkohlenstoff unter. Bei 120 ° milzt Benzoësäure zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, lche bräunlich gefärbt ist, wenn man den Versuch nicht mit ner, sondern mit officineller Säure anstellt. Die geschmolzene sse ist nach dem Erkalten strahlig krystallinisch und schwimmt mehr auf Schwefelkohlenstoff. Bei 249 ° siedet die Säure d gibt Dämpfe aus, welche die Schleimhäute sehr stark an-eifen. Mit Wasserdampf lässt sich Benzoësäure leicht ver-chtigen.

Dieselbe erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 500 Th. asser zur Lösung, bei 100 ° nur 15 Th. Sie löst sich ferner 15 ° in 3 Th. Weingeist von $0,_{830}$ sp. Gew. (bei Siedehitze on in ihrem gleichen Gewichte), im doppelten Gewichte soluten Alcohols bei 15 °, in $3,_{12}$ Theile reinen Aethers, in Theile Schwefelkohlenstoff von 30 °. Auch ätherische Oele rmögen Benzoësäure zu lösen. Dieselbe ist geruchlos und meckt deutlich sauer; die wässerigen Lösungen röthen Lak-s und werden durch Eisenchloridlösung nicht verändert.

Von der reinen Säure weicht die ausschliesslich officinelle r durch den Geruch, auch wohl durch schwach gelbliche rbung ab. Der Schmelzpunct wird zwar durch Verunreini-ngen leicht herabgedrückt; in der richtig beschaffenen offi-ellen Säure fallen dieselben aber allzu wenig ins Gewicht.

Die Benzoësäure vermag Fäulniss und Gärung in ähnlicher eise zu verzögern oder zu verhindern, wie das Phenol und die licylsäure.

Prüfung. Die officinelle Säure muss den besondern an-nehmen Geruch darbieten und bis auf etwas Kohle im Glas-hrchen vollkommen flüchtig sein. Mit wenig Ammoniak gibt eine gelbliche, nicht völlig klare Lösung.

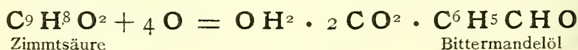
Von andern hier in Betracht kommenden organischen uren unterscheidet sie sich dadurch, dass sie vom fünfzehn-chen Gewichte kochenden Schwefelkohlenstoffes aufgenommen rd; beim Erkalten scheidet sich die Benzoësäure allerdings eder zum grössten Theil in Krystallnadeln ab. Reine Benzoë-ure wird reichlich und ohne Färbung von kalter, concen-rter Schwefelsäure gelöst; officinelle Säure nimmt dabei mentlich bei gelinder Erwärmung, eine bräunliche Färbung

an, die aber nicht zu vergleichen ist mit der Schwärzu welche z. B. durch Weinsäure oder Citronsäure hervorgeru wird, und in Wasser gegossen gibt die Benzoësäurelösung eir weissen Niederschlag von unveränderter Säure in farblo Flüssigkeit.

Oxalsäure mit Schwefelsäure erwärmt, zerfällt unter l haftem Aufbrausen in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wass $\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ gibt $OH^2 . CO . CO^2$, während Benzoësäure si ohne Gasentwickelung in gelinde erwärmter concentrir Schwefelsäure löst. Um auf Oxalsäure zu prüfen, würde m ausserdem die Benzoësäure mit 5 Th. Wasser schütteln, w durch in der Kälte sehr wenig Benzoësäure, wohl aber Oxalsäure in Lösung gehen würde. Die letztere mit Amm niak neutralisirt, fällt aus Gypslösung oxalsaures Calcium.

Hippursäure schwärzt sich beim Erwärmen in concentr ter Schwefelsäure; im Rohr für sich erhitzt, gibt sie ein rot Sublimat, hauptsächlich aus Benzoësäure bestehend, und Kohle, so dass sie in Benzoësäure leicht aufzufinden ist.

Manche Sorten Benzoë enthalten *Zimmtsäure*, welche s bei der Darstellung der Benzoësäure mit derselben sublim oder niederschlägt. Dieser letztern in ihrem Verhalten im gemeinen sehr ähnlich, unterscheidet sich doch die Zimmtsä $C^6H^5.CH.CH.COOH$ dadurch, dass sie sich zu Bitt mandelöl (Benzaldehyd) oxydiren lässt, während die Benz säure zunächst von Oxydationsmitteln wenig angegriffen wi Der Geruch des Bittermandelöles ist eigenthümlich genug, selbst einen geringen Gehalt von Zimmtsäure erkennen zu l sen. Man zerreibt eine sehr kleine Menge der zu prüfen Säure mit ungefähr gleich viel übermangansaurem Kalium o Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure, erwärmt ganz linde mit 10 Wasser in einer Röhre, verschliesst leicht beobachtet den Geruch nach dem Erkalten:



$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C^9H^8O^2} + 4O = OH^2 . 2CO^2 . \underset{\text{Bittermandelöl}}{C^6H^5CHO}$$

Da das Moleculargewicht der Zimmtsäure = 148 erh lich grösser ist, als dasjenige der Benzoësäure (122), so k auch ein vergleichender Sättigungsversuch mit titrirter Aetzla über die Reinheit der Säure einigermassen belehren.

Geschichte. In der mittelalterlichen Pharmacie wurden verschiedensten Substanzen der trockenen Destillation unt worfen, um sogenannte flüchtige Öle zu gewinnen. Bei die Gelegenheit bemerkte schon 1556 der Astrolog MICHAEL NOST

die Sublimation von Benzoësäure, welche sehr bestimmt LAISE DE VIGENÈRE († 1596) als „*aiguilles et filaments*" ieben wurde. Wahrscheinlich bereitete man die Säure sehr bald auch besonders; 1629 wurde sie als *Flores* *ës* in deutschen Apotheken gehalten und TURQUET DE NE gab um diese Zeit eine Anleitung zur Sublimation enzoësäure, indem er das Harz in einem irdenen Topf ergestülpter Papiertüte erhitzen lehrte.

AGENDORN in Görlitz stellte sie 1671 zuerst auf nassem dar, LÉMERY erkannte sie als Säure. 1832 wurde ihre nensetzung durch LIEBIG und WÖHLER festgestellt.

OURCROY und VAUQUELIN entdeckten 1799 die Hippur-ınd hielten sie für Benzoësäure; LIEBIG erkannte 1830 genthümlichkeit.

108, SALICYLSÄURE. — ACIDUM SALICYLICUM.

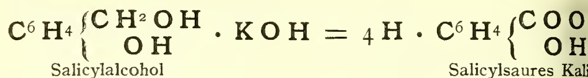
orkommen. Die Blüthen von *Spiraea Ulmaria* L. geben her Salicylsäure ab und das mit Wasser destillirte Öl en und der Blüthen andrer krautiger Spiraea-Arten be-rösstentheils aus Salicylaldehyd $C^6 H^4 \left\{\begin{matrix} C\,H\,O \\ O\,H \end{matrix}\right.$ und Sali-e. Die unterirdischen Organe dieser Spiraeen scheinen methylester zu enthalten.

e Blätter der nordamericanischen Ericacee *Gaultheria* *ıbens* L. geben ein ätherisches Öl, Wintergrünöl, welches pC Salicylmethylester $C^6 H^4 \left\{\begin{matrix} C\,O\,O\,(C\,H^3) \\ O\,H \end{matrix}\right.$, neben Gaul-n $C^{10} H^{16}$, enthält. Die Rinde der nordamericanischen *lenta* L. liefert, nach einer Art Gärung der Destilla-ıterworfen, denselben Ester.

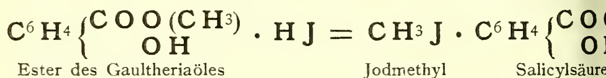
e Blätter der *Gaultheria punctata* BLUME auf Java geben rocent Öl, welches grösstentheils aus Salicylmethyl-esteht, woran *Gaultheria leucocarpa* BL., eine ebenfalls Gebirgen Javas einheimische Art, etwas weniger reich scheint. Beinahe ganz aus demselben besteht hingegen der *Andromeda Leschenaultii* DC, einer in grosser auf den Nilagiri-Bergen Vorderindiens wachsenden Eri-Die in Deutschland weit verbreitete *Monótropa Hypó-* L. liefert, bei beginnendem Aufblühen destillirt, ein ähn-Öl in äusserst geringer Menge.

em Öle der *Gewürznelken* lässt sich wenigstens biswei-enfalls Salicylsäure entziehen; auch im Öle der Buku-von *Barosma crenulata* HOOKER und anderer Arten, der Rutaceae, scheinen Salicylsäure-Ester vorzukommen.

Bildung. Salicylsäure lässt sich unter anderem auc Salicin gewinnen, welches durch Mandeleiweiss in Tr zucker und Salicylalcohol (Saligenin) gespalten wird; mi geschmolzen liefert letzterer, oder auch das Salicin direct, s saures Kalium:



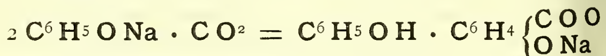
Letzteres Salz erhält man auch, wenn das Öl der theria mit starker Kalilauge destillirt wird; der Kohlenw stoff geht, nebst wässerigem Methylalcohol, bei 160° üb der in Wasser gelöste Rückstand lässt auf Zusatz von säure Salicylsäure fallen. — Wird jenes Öl mit Jodwass gesättigt, so erstarrt es nach dem Erkalten zu einem K brei von Salicylsäure, von welcher das bei 43° siedend methyl nebst dem Gaultherylen abdestillirt werden kann:



Durch Salpetersäure oder schon durch Kochen mit K oxyd lässt sich das Salicylaldehyd (salicylige Säure) zu S säure oxydiren.

Primula-Campher $C^{22}H^{24}O^{10}$ gibt durch Chromsäur dirt Salicylsäure.

Darstellung. Man dampft möglichst concentrirte N lauge mit der entsprechenden Menge Phenol (vergl. § 1 Phenolnatrium) zu staubigem Pulver ein, welches sogle einer metallenen Retorte auf 100° erwärmt und einem S trockener Kohlensäure ausgesetzt wird. Man bringt die peratur sehr allmählich auf 180°, steigert sie, sobald l übergeht, auf 220° und erhält sie zuletzt auf 250°, bis Phenol mehr abdestillirt. In der Retorte bleibt die Hälft selben in Form des Dinatriumsalicylates zurück, die a Hälfte entzieht sich der Umwandlung und geht unveränd die Vorlage:



Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst, durch Sal zersetzt, die Salicylsäure abfiltrirt, gewaschen und durch krystallisiren aus 25 Th. heissen Wassers und Sublimati überhitztem Wasserdampfe gereinigt.

[an erhält die Salicylsäure vollkommen farblos, wenn man ösung in warmem Wasser mit Natriumcarbonat sättigt und :ker dazu tröpfelt, bis das Filtrat entfärbt ist, wobei man die keit durch angemessenen Zusatz von verdünntem Ammoniak l erhält. Man filtrirt von dem braunen Niederschlage ab, säu- : einigen Tropfen Salzsäure an, fällt die geringe Menge Blei :hwefelwasserstoff und schlägt aus dem durch Aufkochen Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate die Salicylsäure mit ure nieder. In den Fabriken scheint jedoch die Reini- der Salicylsäure hauptsächlich durch Dialyse ihrer Lösung dünntem Weingeist ausgeführt zu werden.

ali wirkt bei obigem Verfahren auf das Phenol in gleicher , doch entsteht nicht Salicylsäure allein, sondern die gleich mengesetzte *Paraoxybenzoësäure* (siehe bei Benzol § 102) sich in je nach der Temperatur sehr wechelndem Ver- se der erstern bei oder wird sogar ausschliesslich et.

Vird zur Fabrication von Salicylsäure Phenol verwendet, :s Kresol enthält, so mischen sich *Kresotinsäuren* bei:



etztere sind zwar in Wasser noch weniger löslich als die lsäure, sind aber qualitativ kaum von Salicylsäure zu cheiden; gegen Eisenlösungen verhalten sie sich wie lsäure.

usammensetzung.

	7	C	84	60,9
	6	H	6	4,3
$C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$	3	O	48	34,8
			138	100,0

igenschaften. Die Säure krystallisirt aus Wasser in sehr geruchlosen Nadeln, aus Weingeist oder Aether in vier- n Säulen. Sie schmilzt bei 156°, beginnt jedoch schon asserbade in feinen Nadeln zu sublimiren; durch rasches en, besonders bei Gegenwart von Kalk oder Glaspulver, t sie der Hauptsache nach in Kohlensäure und Phenol:



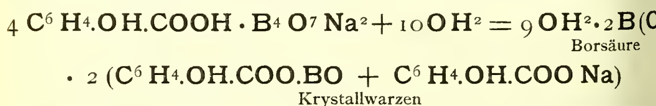
Vässerige Lösung der Salicylsäure schmeckt sauer, mit hem Nachgeschmacke, nur wenig und nicht unangenehm chlund reizend; sie zeigt nicht giftige Wirkungen. Die salze schmecken sehr süss.

Bei 0° bedarf die Säure über 1000 Theile, bei 23°
400 Th. Wasser zur Auflösung; von kochendem Wasser gen
20 Th. Die Auflösung in 500 Th. Wasser reagirt stark s
und schmeckt ganz angenehm. Eisenvitriol ertheilt derse
zunächst keine Färbung, aber beim Stehen an der Luft
sie nach einem Tage sehr schön violett. Fügt man sog
nach dem Eisenvitriol der Salicylsäure-Lösung etwas Natr
acetat zu, so wird sie braunroth. Wässerige und weingei
Salicylsäurelösung wird durch die geringsten Spuren E
chlorid gleich prachtvoll und dauernd violett gefärbt. I
Reaction tritt noch deutlich ein, wenn in 50 000 Theilen
1 Th. Salicylsäure vorhanden ist; eine Auflösung, welch
wenig Eisenchlorid enthält, dass es durch Kaliumsulfocy
(Rhodankalium) nicht mehr angezeigt wird, färbt sich mit e
Körnchen Salicylsäure geschüttelt noch sehr deutlich.
Kaliumsulfocyanat geht aber eben so weit, wenn man
Lösung mit Salzsäure ansäuert.

Weingeist, der mit fein zertheiltem (reducirtem) Eisen
Salicylsäure geschüttelt wird, färbt sich rothbraun.

Manche Salzlösungen, z. B. die des Natriumacetates,
Borax, sind im Stande, weit mehr Salicylsäure aufzuneh
als das Wasser, indem sich Salze der letztern bilden.

Aus dem Borax z. B. eignet sich die Salicylsäure das
trium und die Hälfte des Bors an; letzteres tritt in Form
Boryl an Stelle von Wasserstoff, ähnlich wie das Antimony
Brechweinstein. Das Borylsalicylat schiesst beim Eindam
einer Lösung von Borax mit Salicylsäure in Verbindung
Natriumsalicylat in Krystallwarzen an:



$$4\,C^6H^4.OH.COOH \cdot B^4O^7Na^2 + 10\,OH^2 = 9\,OH^2 \cdot 2\,B(O$$

Borsäure

$$\cdot\ 2\,(C^6H^4.OH.COO.BO + C^6H^4.OH.COO\,Na)$$

Krystallwarzen

In wenig Wasser lösen sich die letztern zu einer *s*
bittern, Lakmus röthenden, Curcuma bräunenden Flüssig
Mit mehr Wasser zerfallen sie unter Abscheidung von Sal
säure, doch behält das Filtrat den bittern Geschmack, wel
sofort auftritt, wenn Salicylsäure in Boraxlösung eingetr
wird.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich reine Sal
säure ohne Färbung und wird durch Wasser wieder rein
ausgefällt; ein unreines Präparat färbt die Schwefelsäure.

Salicylsäure wird aufgenommen vom doppelten Gew
Aether und absolutem Alcohol bei 15°; sie ist ferner reic

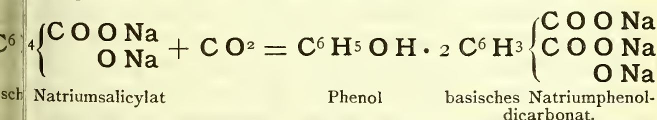
in Aceton, Methylalcohol, Chloroform, Schwefelkohlen- der Wärme auch in Glycerin, ätherischen und fetten 'henol. Ihre Alkalisalze krystallisiren, zersetzen sich aber eriger Lösung unter Braunfärbung; neutrale Lösungen n in Lösungen von Blei und Silber krystallinische chläge.

e Salicylsäure zeigt wie das Phenol fäulnisswidrige Wir- und vermag Gärungsprocesse aufzuhalten oder zu . Diese Eigenschaften gehen den Salzen der Salicyl- b; auch Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, ob- nit Salicylsäure isomer, besitzen jenes Vermögen nicht. edicinischen Anwendung empfiehlt sich nicht die subli- äure.

ifung. Derselben kann sich etwas Phenol beimischen, welches gs an seinem Geruche kenntlich ist. Sehr geringe Men- enol lassen sich erstens in der Art nachweisen, dass man ıre mit wenig Glycerin durchfeuchtet, wiederholt mit Mengen warmen Wassers schüttelt und aus dem Filtrat Kälte noch etwas Salicylsäure auskrystallisiren lässt. enol bleibt dann gelöst und kann mittelst Ammoniak om (§ 103) erkannt werden. Wird zweitens die zu prü- Salicylsäure mit schwach erwärmter Sodalösung neutra- ıd nach der Abkühlung mit Aether geschüttelt, so geht enol in letztern über.

s Salicylsäurelösung wird durch Brom weisse Brom- äure $C^6H^3Br\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$ gefällt und in salicylsaurem Am- keine Färbung hervorgerufen. Es scheint, dass subli- Salicylsäure bei der Aufbewahrung allmählich in Kohlen- ınd Phenol zerfallen kann, daher die Prüfung auf letzteres nterbleiben darf.

e Salicylsäure liefert zwei Classen von Salzen, neutrale ısische; in den letztern ist auch der Wasserstoff des yls durch Metall vertreten, in den neutralen nur der- der Gruppe COOH. Wird das oben erwähnte basische ısalz kurze Zeit bei 400° einem Kohlensäurestrome aus- so geht es in das Salz der *Phenoldicarbonsäure* über:



$$C^6H^4\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases} + CO^2 = C^6H^5OH \cdot 2\,C^6H^3\begin{cases}COONa\\COONa\\ONa\end{cases}$$

Natriumsalicylat — Phenol — basisches Natriumphenol-dicarbonat.

rbei entsteht auch, besonders wenn die Temperatur 380° erschreitet, etwas *Phenoltricarbonsäure* $C^6H^2\begin{cases}3\,COOH\\OH,\end{cases}$

deren Salze vier verschiedenen Classen angehören, je nacl 1 bis 4 Wasserstoffatome durch Metall verdrängt werden.

Geschichte. Der Apotheker PAGENSTECHER in Bern e 1834 durch Destillation der Blüthen von Spiraea Ulmaria erst das Salicylaldehyd und theilte es LÖWIG mit, welcher dasselbe durch Salpetersäure zu (unreiner) Salicylsäure dirte und diese 1839 auch aus dem Spiraeaöle abschied. dem er das Oel mit Kali schüttelte und das Gemenge Kalium-Salicylaldehyd und salicylsaurem Kalium mit Schv säure destillirte, erhielt er nämlich zuletzt ein Sublimat Salicylsäure. Diese lässt sich den Blüthen der Spiraea sogleich durch Aether entziehen, nicht aber Salicylald welches in Aether leicht löslich ist, also, wie LÖWIG ze nicht fertig gebildet in den Blüthen vorhanden sein kann.

Inzwischen war 1838 durch PIRIA aus Salicin „Hy de salicyle" dargestellt und von DUMAS als identisch mit Salicylaldehyd des Spiraeaöles erkannt worden. Als PIRIA Salicylhydrür durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure (salicylique) überführte, fanden sowohl DUMAS als LÖWIG selbe übereinstimmend mit der aus dem Spiraeaöle e tenen.

PROCTER erkannte 1842 die Salicylsäure im Oele Gaultheria procumbens und 1843 in der Rinde der Betula CAHOURS, mit PROCTER's Versuchen bekannt, wies 1843 dass ersteres grösstentheils Salicylmethylester ist. Die fa mässige Bereitung der Salicylsäure aus Phenol lehrte K 1874 und führte dieselbe als fäulnisswidrig in die Praxis e

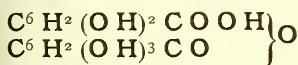
§ 109. GERBSÄURE. — ACIDUM TANNICUM.

Vorkommen. In den Galläpfeln jüngerer Triebe der o talischen Eichenart *Quercus lusitanica* WEBB, var. *infect* bildet sich dieselbe Gerbsäure, welche in China und Japa einem entsprechenden Gebilde auf den Blattstielen von *semialata* MURRAY entsteht. In *Rhus coriaria*, dessen Bl und Zweigspitzen im Gebiete der Mittelmeerflora unter dem Na Gerber-Sumach gesammelt und vielfach auch zum Färben wendet werden, findet sich die gleiche Gerbsäure, sonst ist diese *Gallusgerbsäure* nicht allgemeiner verbreitet.

Darstellung. Als zweckmässigster Rohstoff dienen eben genannten chinesischen (oder japanesischen) Gallen, we bis 70 pC Gerbsäure liefern und gewöhnlich billiger sind,

du:hsch nittlich ziemlich ebenso reichhaltigen, doch oft weit er Eichengalläpfel, die sogenannten Aleppo-Gallen. 8 Th. ler werden gröblich gepulvert, in einem Verdrängungsappa- v:ederholt mit je 12 Th. Aether und 3 Th. Weingeist aus- og:n und die vereinigten Flüssigkeiten mit $^1/_3$ Volum Wasser chi:elt. Die wässerige Schicht enthält den grössten Theil G:bsäure, während gefärbte Stoffe, Harz und Fett haupt- hli: in dem aufschwimmenden Aether gelöst bleiben. Der- ich:n Unreinigkeiten lassen sich der untern wässerigen Schicht :h :eiter entziehen, wenn man sie aufs neue mit Aether ch:hüttelt. Die wässerige Lösung im Wasserbade abge- np: hinterlässt die Gerbsäure; auch die ätherische Schicht t :im Abdestilliren des Aethers noch Gerbsäure, doch von in:rer Reinheit.

:sammensetzung.



$$\left.\begin{matrix} C^6 H^2 (OH)^2 COOH \\ C^6 H^2 (OH)^3 CO \end{matrix}\right\} O \quad \text{oder } C^{14} H^{10} O^9$$

14 C	168	52,12
10 H	10	3,11
9 O	144	44,77
	322	100,00

:e obige Structurformel entspricht dem Verhalten der rb:ure, darf aber noch nicht als sicher fesgestellt erachtet rd:.

:igenschaften. Farbloses, geruchloses Pulver oder lockere, :u:ige, doch immer amorphe, am Lichte gelblich werdende :ss: Bei weniger sorgfältiger Darstellung bietet die Gerb- :re:stärker gelbliche Färbung und Geruch dar. Lakmus wird :rc: Gerbsäure geröthet; sie löst sich in 6 Theilen Wasser, Gl:erin und in 0,6 Weingeist, in Aether nur, insofern der- lbe:Vasser oder Alcohol enthält. In reinem Aether, Schwefel- :hl:stoff, Chloroform, Benzol und den flüssigen Ethanen :2:, in ätherischen Oelen ist die Gerbsäure nicht löslich; :te:den letzteren jedoch bildet das Bittermandelöl eine Aus- :hn:, indem es Gerbsäure zu lösen vermag.

:ie wässerige Lösung schmeckt stark zusammenziehend; :it :hr verdünnten alkalischen Auflösungen färbt sie sich an :r :uft bald grün, mit Kalkwasser jedoch blau, mit Baryt- ass:r blaugrün. Viele Salzlösungen und Mineralsäuren schlagen :i :nügender Concentration die Gerbsäure aus ihren Auflösungen ed:. Aus den Salzen der Schwermetalle und der Alkaloïde er:n durch Gerbsäure unlösliche amorphe Salze (Tannate) efä:. Frische verdünnte Auflösungen von Eisenvitriol und on :erbsäure mischen sich ohne Veränderung, aber sehr bald :itt:violette Färbung ein und allmählich entsteht ein blau- ch:urzer Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit sehr

lange schwebend erhält (Tinte). Setzt man dem Gemi
von Eisenvitriol und Gerbsäure essigsaures Natrium zu, so
steht eine sehr starke violette Fällung und die Flüssigkeit l
und entfärbt sich.

Mit verdünnten Ferrisalzen gibt Gerbsäurelösung eine sc
blaue, klare Flüssigkeit, welche sich rasch grünlich färbt
einen Niederschlag fallen lässt; das Eisenoxydsalz wird gle
zeitig zu Oxydulsalz reducirt. Alle diese Reactionen lassen
Gerbsäure, ganz besonders in alkalischer Lösung, als
sauerstoffbegierige Substanz erkennen.

Die in Wasser löslichen Salze der Vanadsäure sind
einzigen Metallverbindungen, welche ausser den Ferrisalzen
Gerbsäure dunkel gefärbte Lösungen und Niederschläge geb
letztere entstehen selbst in concentrirten Vanadatlösungen n
sogleich und sehen blauschwarz oder braun aus.

Auflösungen von Stärkemehl, Eiweiss, Alkaloïden, L
werden durch Gerbsäurelösung gefällt. Der letztere Nie
schlag widersteht der Fäulniss nicht; die Gerbsäure der Ga
ist in der That nicht brauchbar zur Darstellung von Lede

1 Th. gepulvertes Jod gibt mit einer Lösung von 7
Gerbsäure in 50 Wasser eine trübe, rothbraune Flüssig
welche ohne Abscheidung von Jod verdünnt werden kann
in Stärkemehllösung keinen blauen Niederschlag hervorruft

Setzt man einer selbst sehr verdünnten, wässerigen
lösung der Gerbsäure Chlorwasser oder Jodwasser und hie
ein wenig Ammoniak oder Boraxlösung zu, so nimmt die F
sigkeit vorübergehend prächtig rothe Farbe an. Höchst
dünnte Gerbsäurelösung mit Jodwasser versetzt, bis sie e
roth wird, geht in blau über, wenn man Kalkwasser zugib

Die Gerbsäure stellt sich als eine einbasische Säure
deren Salze jedoch nicht gut characterisirt sind, weil die S
sehr leicht der Zersetzung unterliegt. Ausser dem Wassers
atom der Corboxylgruppe C O O H sind noch 5 weitere H
durch Blei vertretbar, so dass die Gerbsäure zugleich se
werthig und einbasisch erscheint.

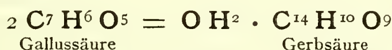
Prüfung. Beim Verbrennen der Gerbsäure, das in off
Schale ziemlich rasch erfolgt, darf kein wägbarer Rücks
bleiben; eine geringe Spur Asche hinterlassen fast alle So
käuflicher Säure.

Die wässerige Lösung muss fast völlig klar und far
sein und darf durch Alcohol nicht getrübt werden, auch n
nach Zusatz von Aether. Wasserfreier Aether wirkt nicht
trockene Gerbsäure; fügt man wenig Wasser zu, so trennt
der Aether von der wässerigen Säurelösung.

cidimetrische Bestimmung der Gerbsäure ist nicht aus-r, weil sie sich in Gegenwart von Alkalien, selbst von onaten, unter starker Färbung sofort verändert, wie denn te der Alkalimetalle überhaupt nicht dargestellt sind.

ersetzungen der Gerbsäure. In Wasser gelöste oder ıur damit befeuchtete Gerbsäure, besonders weniger reine, eicht in *Gallussäure* $C^7 H^6 O^5$ über; durch gelinde Er-ng, Gegenwart von Alkalien oder Säuren wird diese lerung befördert. Besonders vollständig, wenn auch nur m, tritt dieselbe ein, wenn man gepulverte Galläpfel bei hr 20 bis 30° mit Wasser zum Brei angerührt stehen Die Mischung wird durch gelegentliches Nachgiessen asser in gleicher Consistenz erhalten, bis nach einigen n die abfiltrirte Flüssigkeit in kochsalzhaltiger Leimlösung bedeutenden Niederschlag mehr erzeugt. Kocht man it dem achtfachen Gewichte Wasser und colirt, so krystal-beim Erkalten schon ziemlich reine Gallussäure, meist 30 pC der Galläpfel betragend, aus.

ie Gallussäure $C^6 H^2 \begin{cases} 3\,O\,H \\ C\,O\,O\,H \end{cases}$ ist als ein Benzolderivat rachten und die Gerbsäure als ein Anhydrid derselben, e *Digallussäure*:



$$2\,C^7 H^6 O^5 = O\,H^2 \cdot C^{14} H^{10} O^9$$

Gallussäure   Gerbsäure

s scheint jedoch, dass diese Digallussäure mit Zucker ge-erst die gewöhnliche Gerbsäure, das Tannin der Galläpfel, lt. Die Zersetzung der Gerbsäure beginnt in der That Zuckerabspaltung, wenigstens ist die Gallussäure immer ucker begleitet.

wässeriger Tinctur der Galläpfel geht die Gerbsäure bei ritt bisweilen in *Ellagsäure* $C^{14} H^8 O^9$ über, welche sich in linischen Krusten absetzt. Gallussäure zerfällt von 210° gesehen von andern in geringerer Menge entstehenden n, in Kohlensäure und *Pyrogallol* (Pyrogallussäure):



$$C^7 H^6 O^5 = C\,O^2 \cdot C^6 H^6 O^3$$

ie Beziehungen des letztern zum Benzol und zu der Gal-e ergeben sich aus der Formel $C^6 H^3 \begin{cases} O\,H \\ O\,H, \\ O\,H \end{cases}$ welche auch ckt, dass das Pyrogallol nicht als Säure aufzufassen ist; rihydroxybenzol ist es isomer mit dem Phloroglucin).

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren scheiden sich von der Gallusgerbsäure dadurch, dass s verdünnten Auflösungen von Ferrisalzen grüne Lösunge Niederschläge und bei der trockenen Destillation nicht e hydroxybenzol, sondern *Pyrocatechin* $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, ein drei Dihydroxybenzole, liefern. Obwohl erst bei 240 dend, geht dasselbe doch mit Wasserdämpfen sehr le genügender Menge über, um mit verdünntem Eisenchlorid gewiesen werden zu können.

Dergleichen *eisengrünende Gerbstoffe* kommen z. in der Eichenrinde, in den Chinarinden, Rhabarber, Ra in manchen Pflanzen begleitet von *eisenbläuendem* Gerl In vielen Fällen, z. B. in der Granatwurzel, in den Blätte Arctostaphylos Uva ursi, in den Mandelschalen, schei eisenbläuender Gerbstoff enthalten zu sein. — Wie die grünenden Gerbstoffe verhalten sich auch Catechu un zu Eisen.

Geschichte. Die Reaction der Gerbsäure, d. h. de äpfelauszuges auf Eisenlösung, war im Alterthum wohl b und wurde z. B. von PLINIUS schon benutzt, um Eisen in I vitriol (Chalcanthum) zu erkennen.

Die Säure der Gallen wurde 1793 durch DEYEUX un genauer durch durch SÉGUIN als eigenthümliche Verb erkannt; ihre Beziehungen zur Gallussäure sind (1852) STRECKER und 1872 durch H. SCHIFF erläutert worden.

XII. AETHERISCHE ÖLE.

---

§ 110.

Vorkommen. Gewinnung. Das Aroma der Pflanz in den meisten Fällen bedingt von stark riechenden, i selben fertig gebildeten Verbindungen, welche ätherisch flüchtige Öle heissen, wenn sie flüssig sind und als St tene oder Campherarten bezeichnet werden, wenn sie in Form auftreten; letztere sind immer krystallisirbar, vie selben allerdings geruchlos und geschmacklos. In einigen liefern für sich geruchlose Pflanzen, zuvor gehörig zerk und mit kaltem Wasser zusammengebracht, bei der Dest

riechende Öle, welche im lebenden Organismus nicht
nden sind, sondern erst durch den Zerfall anderer, von
Pflanze gebildeter Verbindungen entstehen. So geben
r und Rinde des Kirschlorbeers, auch die bittern Mandeln,
noch andere Pflanzen und Pflanzentheile, Bittermandelöl,
enfsamen das Senföl, die Rinde von *Betula lenta* L Winter-
öl (Methylsalicylester).

Obschon die Siedepuncte aller hierher gehörigen Verbin-
en beträchtlich höher liegen als 100°, so gehen sie doch
ich mit Wasserdämpfen über und werden meist durch
llation mit viel Wasser erhalten. Nur bei den Früchten
Citrus-Arten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel
len besondern Zellen, in denen es enthalten ist, durch ge-
Druck herauszupressen, indem durch die Destillation
einheit des Geruches schon beeinträchtigt wird.

Durch Erhitzung sehr verschiedenartiger Stoffe ohne Was-
sogenannte trockene Destillation, hatte die mittelalterliche
nacie und Chemie ätherische Öle bereitet, welche in den
ffenden Stoffen nicht vorhanden sind. Von solchen empy-
atischen Ölen sind in der heutigen Pharmacie nur noch
ernsteinöl und das Oleum animale aetherum gebräuchlich.

Aus dem Gebiete der Kryptogamen, von denen nur sehr
ge aromatisch riechen, ist noch kein ätherisches Öl ge-
. In den allermeisten phanerogamischen Familien, die Pal-
vielleicht auch die Cynareen ausgenommen, treten hin-
ätherische Öle auf. Manche Familien, wie z. B. die
iten, die Aurantiaceen, Umbelliferen, Rutaceen, einzelne
eilungen der Synanthereen, die Abietineen, sind auffallend
Reichthum an ätherischem Öle. Für einzelne weitver-
ete ölreiche Pflanzen ist nachgewiesen, dass der Süden
r die Menge noch die Feinheit des Öles im Vergleiche
ordischen Standorten begünstigt.

Sehr gewöhnlich lassen sich besondere Räume im Zell-
be der Pflanzen als Sitz des ätherischen Öles erkennen
war in den verschiedensten Organen. Bei manchen Pflanzen,
bei Cinnamonum, bei Citrus-Arten, bei Abietineen, bei
iten, zeigen sich die Öle verschiedener Organe einer und
lben Pflanze nicht identisch.

Die reichlichsten Mengen ätherischer Öle gewähren die
alsame und Terpenthine bekannten Gemenge von Harz
ätherischem Öle, auch die Gummiharze, z. B. Copaiva-
m, Gurjunbalsam, Lärchenterpenthin, Elemi, Galbanum.
reichhaltig sind ferner die Gewürznelken, der Kümmel
andere Früchte von Umbelliferen, die Fruchtschalen der
nen.

Bei der Destillation der ätherischen Öle gehen mitun auch Fettsäuren mit über, so z. B. bei denjenigen der L beeren, der Muskatnuss, der Iriswurzel, des spanischen Pfeffe Diese geringen Mengen solcher Säuren mögen wohl von Este herrühren, sei es, dass in den in Arbeit genommenen Pflanz vorhandene Fette (Glycerylester) durch das siedende Was zerlegt werden, sei es, dass es sich hierbei um Ester der cohole der Reihe $C^n H^{2n+2} O$ (§ 26) handle, welche mit Ölen übergehen. Werden solche Ester im Laufe der Desti tion oder Rectification zersetzt, so nimmt das betreffende, v her neutrale Öl saure Reaction an, so z. B. das Citronella das Myrrhenöl, bei deren Rectification *Wasser* und Ameis säure entstehen. In andern Fällen, z. B. bei Arnicawurze rührt die saure Reaction von Isobuttersäure her.

Sonst pflegen Säuren als Bestandtheile ätherischer in Folge von späterer Oxydation an der Luft aufzutret am auffallendsten im Zimmtöl, welches gelegentlich Zimmtsä absetzt, und im Öle der bittern Mandeln und der Kirschlorbe blätter, welche in Benzoësäure übergehen.

Den durch Pressung erhaltenen Ölen, wenigstens d Bergamottöl, mischen sich geringe Mengen von Chloropl bei und die durch trockene Destillation gewonnenen Öle bie einen besonderen empyreumatischen Geruch dar.

Das Thierreich hat kein genauer gekanntes ätherisches aufzuweisen, obwohl manche thierische Stoffe dergleichen enthalten scheinen.

§ 111.

Eigenschaften. Geruch und Geschmack der ätherisc Öle entsprechen dem Aroma der Pflanzen, aus welchen gewonnen wurden, doch häufig mit einigem Unterschiede. Stearoptene sind farblos, ebenso die allermeisten flüssigen ät rischen Öle, jedoch zeigen sich sehr viele bei der ersten scheidung oder bei längerer Einwirkung der Luft unbestim gelblich, bräunlich oder tiefbraun und werden erst durch R tification farblos erhalten. Manchen Ölen ist eine bläul grüne, mehr oder weniger reine, oft durch braun verdec Färbung eigen. Derartige Öle geben z. B. *Artemisia Abs thium*, *Achillea Millefolium*, *Achillea moschata* WULFEN (Ivakraut), der Wurzelstock von *Acorus Calamus*, die Blütl der *Anthemis nobilis*, Blüthen und Wurzeln der *Arnica m tana*, die Wurzel der *Artemisia vulgaris*, Wurzelstöcke

um canadense und *A. europaeum*, die Früchte von *Carum* *i*, die Rinde von *Croton Eluteria* BENNETT (Cascarillrinde).

Das in den Ericaceen vorkommende Ericolin und das Pi-in der Coniferen liefern durch Spaltung mit verdünnten en Zucker und das grünblaue *Ericinol* $C^{10} H^{16} O$, welches schon in den Blättern z. B. von Ledum palustre vorhan-st. Blaue Öle lassen sich ferner erhalten, wenn nachste-Drogen oder die Öle derselben destillirt werden. Die zel von *Ferula Sumbul* HOOKER (Euryangium), die Blüthen *Matricaria Chamomilla*, die Samen von *Nectandra Pu-y* (Pichurimsamen), das Kraut von *Pelargonium roseum* nium), von *Pogostemon Patschuli* PELLETIER, die Wurzel *Valeriana officinalis* u. s. f.

Werden diese Öle der Destillation unterworfen, so erhält anfangs farblose, dann bräunliche, endlich grünliche und r meist rein und satt blau gefärbte Antheile, welchen sslich oft wieder weniger gefärbte Tropfen folgen; auch ein gelbe Öl der Asa foetida gibt einen blauen Antheil. prachtvoll *blaue Farbe* bietet besonders und zwar schon vornherein das Öl der Matricaria Chamomilla dar, weniger das Öl der Wurzel von *Pimpinella nigra* WILLD, ferner öchsten Grade die durch trockene Destillation des Asa-la-Harzes, des Galbanumharzes, des Harzes der Sumbul-el und des sogenannten aromatischen Guaiakharzes zu nenden empyreumatischen Öle. Vermuthlich stimmen blauen Öle überein und entsprechen wohl der Formel $H^{16} O$.

Einzelne *grüne* Öle verdanken ihre Färbung einem Ge-an Chlorophyll; so besonders das Bergamothöl, welches Kali braun wird und bei der Rectification farblos über-Die spectroscopische Prüfung, welche hier das Chloro-leicht erkennen lässt, zeigt auch in andern Ölen einen lt an einem ähnlichen Stoffe.

Von schön *gelber* Farbe ist das Curcumaöl.

Wenige ätherische Öle sind *fluorescirend*, so z. B. das aöl, dasjenige von *Nigella sativa* L., das Neroliöl, der mit Bisulfiten verbindbare Theil des Rautenöles. Die ezeichnetste Fluorescenz wird in Pfefferminzöl hervor-en, wenn man es mit Salpetersäure schüttelt (§ 128). Bei Rectification des Citronellaöles zeigt sich dasselbe in der me, nicht in der Kälte, grünlich grau fluorescirend.

Die ätherischen Öle sind in verschiedenem Grade *flüssig;* end die meisten sehr beweglich sind, zeichnen sich andere

durch Dickflüssigkeit aus, besonders solche, deren Zusamm
setzung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Forn
$C^{15} H^{24}$ oder $C^{20} H^{32}$, nicht durch $C^{10} H^{16}$, ausgedrückt wer
muss, so z. B. Copaivabalsamöl, Cubebenöl, Pappelknospe
Pfefferöl, der specifisch leichtere Antheil des Nelkenöles,
Öl des Weihrauchs. Auch die Rückstände, welche bei
Rectification der verschiedensten ätherischen Öle erhalten
den, sind durch Dickflüssigkeit ausgezeichnet; dieselben sche
durch Verdichtung mehrerer Molecüle, sogenannte Polyme
tion, zu entstehen.

Die ätherischen Öle sind, etwa mit Ausnahme des
der Spiraea Ulmaria, an sich nicht von *saurer Reaction*,
mischen sich manchen bei der Destillation geringe Mengen
organischen Säuren bei und viele sind fähig, bei längerem
weilen an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und erlangen
oft saure Reaction. Das Baldrianöl verdankt dieselbe der
driansäure, das Pelargoniumöl der Pelargonsäure $C^9 H^{18} O$

Das *specifische Gewicht* der so sehr zahlreichen Öle
der Zusammensetzung $C^5 H^8$ und den Multipeln dieser Fo
ist geringer als das des Wassers und schwankt zwischen
und $0,_{980}$. Von den in der Natur vorkommenden sauers
haltigen Ölen besitzen einige wenige ein höheres specifis
Gewicht als das Wasser, z. B. das Öl von Asarum europa
($1,_{018}$), das Nelkenöl, Zimmtöl, das Safrol ($1,_{114}$ bei 0°, im flüss
Zustande). Das Öl der Petersilienfrüchte theilt sich bei 15
einen leichtern aufschwimmenden und einen in Wasser sin
den Antheil von $1,_{114}$ spec. Gew. Das Öl der Arnicawu
sinkt in Wasser von 0° bis 15° und schwimmt auf wärme
Wasser. Endlich sind auch Senföl ($1,_{017}$ bis $1,_{020}$), Bitterman
($1,_{040}$ bis $1,_{070}$), Gaultheriaöl ($1,_{173}$) schwerer als Wasser.

Das specifische Gewicht des Camphers fällt bei 0° bi
fast genau mit dem des Wassers zusammen und ist bei M
temperatur etwas geringer als dieses. Die übrigen festen ä
rischen Öle (Stearoptene) sind etwas schwerer als das Wa
Safrol ($C^{10} H^{10} O^2$ aus Sassafrasöl) z. B. bei 6° = $1,_{245}$
wohl eines der schwersten.

Der *Schmelzpunct* der Stearoptene ist sehr verschie
Das Safrol schmilzt bei 9°, Menthol bei 42°, Thymol bei
das Stearopten des Maticoöles bei 104°, gewöhnlicher Cam
bei 175°, Borneocampher bei 198°.

Der *Siedepunct* einzelner Sorten Terpenthinöl liegt k
höher als 150°; nur das Senföl siedet noch um 2 Grade

r, die andern ätherischen Öle höher. Eine ganze Anzahl nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzten Öle sieden Temperaturen zwischen 156° und 175°, während die Öle der Formel $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$ bis gegen 300° erhitzt en müssen, um zu vollem Kochen zu gelangen.

Der Siedepunkt der sauerstoffhaltigen Ole und der Stearo- liegt höher als der der Öle $C^{10}H^{16}$, z. B. für Carvol bei Thymol 230°, gewöhnlichen Campher 204°, Menthol 212°, ocampher 216°, Safrol bei 233°.

Bei der Destillation ohne Wasser steigt der Siedepunkt ätherischen Öle fortwährend; sie erleiden zum grossen Theil Verdichtung und der Geruch des Destillates sowohl als des standes pflegt verschieden zu sein von dem des ursprüng- n Öles.

Die nicht Sauerstoff enthaltenden ätherischen Öle scheinen sehr wenigen Ausnahmen *Rotationsvermögen* zu besitzen; lenken die Polarisationsebene nach rechts, andere nach ab. Sehr stark links dreht das französische Terpenthinöl besonders auch das Öl der Zapfen von *Abies pectinata* ferner das Öl des Patchulikrautes und das der Blätter *Eucalyptus amygdalina* LABILL. Fast scheint es, als seien drehende Öle in der Natur zahlreicher vorhanden als s drehende.

Nach rechts wird die Polarisationsebene abgelenkt durch americanische Terpenthinöl, das Öl der Dillfrüchte (*Anethum eolens L*), am stärksten wohl durch das Carven (§ 126).

Unter den Ölen der Abietineen, der Citrus-Arten, der isorten kommen linksdrehende und rechtsdrehende vor; so gibt es Carvol, Campher und Borneol von beiden Rich- en des Drehungsvermögens.

Das Rotationsvermögen fehlt den sauerstoffhaltigen Be- theilen des Nelkenöles, Gaultheriaöles, Zimmtöles, Sassa- les, Anisöles, Thymianöles, Cyminumöles, während die in elben neben Eugenol, Salicylsäuremethylester, Zimmtaldehyd, ol, Anethol, Thymol, Cuminol, in untergeordneten Mengen andenen Kohlenwasserstoffe die Polarisationsebene obwohl schwach abzulenken vermögen. Auch Bittermandelöl und öl sind optisch unwirksam. Dasselbe gilt von der serigen Lösung des Terpins (§ 319). Auch die Verbindung H^{16} lässt sich in flüssiger, nicht drehender Form darstellen, . durch Destillation der Verbindung $C^{10}H^{16}HCl$ mit n.

Die Öle indischer Gräser, z. B. das Citronella-Öl von dropagon Nardus I., lenken die Polarisationsebene bisweilen nicht ab, weil ihre Bestandtheile in entgegengesetzer Rich drehen. Waltet nun nicht einer derselben vor, so ersc das rohe Öl optisch unwirksam, gibt aber bei der Rectific links und rechts drehende Antheile.

Künstlich dargestelltes Cymen (Cymol) dreht nicht, rend das in der Natur vorkommende, wenigstens das Römisch-Kümmelöle (Cyminumöl) vorhandene Cymen r dreht. Das Öl der Ajowan-Früchtchen, von *Ammi coptic* (Ptychotis DC) besitzt kein Rotationsvermögen.

Da die ätherischen Öle Gemenge verschiedener Substa sind und selbst die nur aus Kohlenstoff und Wasserstof stehenden sich nicht als homogene Körper erweisen, s nicht zu erwarten, dass das Öl einer bestimmten Pflanze in dasselbe Rotationsvermögen darbiete.

§ 112.

Zusammensetzung. Viele ätherische Öle sind nach Formel $C^5 H^8$ zusammengesetzt, jedoch sprechen die Da dichten und andere zum Theil bereits (§ 111) angedeutete hältnisse dafür, dass den einen die Formel $C^{10} H^{16}$ zuko andere durch $C^{15} H^{24}$ oder $C^{20} H^{32}$ ausgedrückt werden müs manche sind Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe. Die me hierher gehörigen Öle werden von metallischem Natrium e angegriffen, scheinen also doch von oft gewiss sehr geri Mengen sauerstoffhaltiger Öle begleitet zu sein. Nach Formel $C^5 H^8$ sind auffallender Weise auch Gutta Pe Kautschuk und der in absolutem Alcohol unlösliche Theil Dammarharzes procentisch zusammengesetzt.

Manche der Öle $C^{10} H^{16}$ verbinden sich mit trock Chorwasserstoff zu Krystallen $C^{10} H^{16} H Cl$ oder $C^{10} H^{16}$ 2 die Öle $C^{15} H^{24}$ und $C^{20} H^{32}$, aber auch manche von der Fo $C^{10} H^{16}$ liefern nur flüssige Chlorwasserstoffverbindungen. Stearoptene zerfliessen in trockenem Chlorwasserstoff und lassen ihn an der Luft wieder, ohne sich verändert zu ze und werden meist durch trockenes Chlorwasserstoffgas einmal gefärbt, während die flüssigen Öle durch dasselbe Dunkelfärbung tiefer zersetzt werden.

Unter den bei Terpenthinöl hervorgehobenen Umstä verbinden sich auch manche, vermuthlich wohl alle Öle C^{10} nicht die übrigen procentisch gleich zusammengesetzten, 3 O H^2 zu einem wohl in allen Fällen identischen Körper,

in, welches auch in der Natur, z. B. in Stämmen von *balanops aromatica* GÄRTN., in californischen Fichten, vor- it und sich gelegentlich aus dem Öle von *Ocimum Ba- m* L absetzt.

Ein anderes Hydrat, nämlich $C^{15} H^{24} + OH^2$, stellt das oenstearopten dar; aus Elemi lassen sich gewinnen das in $(C^5 H^8)^5$ O H^2 und das Bryoidin $(C^5 H^8)^4$ 3 O H^2. he Öle liefern mit Leichtigkeit jenes erste krystalli- Hydrat, z. B. das Rosmarinöl, Citronöl, die Kohlen- rstoffe des Dillöles, des Cajuputöles, andere Öle, obwohl der Formel $C^{10} H^{16}$ entsprechend, wie etwa das Elemiöl, dazu weniger geneigt. Doch kommt man auch hier zum wenn man das Öl in dünner Schicht auf der verdünnten ausbreitet, wie hiernach p. 320 bei Terpenthinöl ange- 1.

n einigen Ölen, z. B. in denen von *Cicuta virosa L*, *lyptus amygdalina* LABILL., *Thymus vulgaris* L, *Cuminum num* L, *Monarda punctata*, kommt auch Cymen (Cymol) welches mit dem aus den Ölen $C^{10} H^{16}$ künstlich gewonnenen n übereinstimmt; es verbindet sich weder mit H Cl mit O H^2 zu Krystallen, liefert dagegen mit rauchender efelsäure die krystallisirbare zerfliessliche Cymensulfon- $C^{10} H^{13} SO^3 H$.

Abgesehen von diesen Kohlenwasserstoffen von den Formeln und $C^5 H^8$ ist im Rosenöl noch ein dritter Kohlenwasser- (§ 120) getroffen worden, welcher zugleich ein nicht sauer- altiges Stearopten darstellt.

Viele Öle sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen $(C^5 H^8)^n$ auerstoffhaltigen Ölen; man pflegt die Namen der erstern *n*, die der letztern auf *ol* endigen zu lassen; Kümmelöl besteht der Hauptsache nach aus Carvol $C^{10} H^{14}$ O und en $C^{10} H^{16}$, Thymianöl aus Thymol und Thymen. Dem- ss ist auch das Cymol als Cymen zu bezeichnen, um so als es auch künstlich aus sauerstoffhaltigen Ölen und Campher gewonnen werden kann (§ 134).

Die sauerstoffhaltigen Öle und Steoraptene zeigen sehr ver- dene Zusammensetzung; in den meisten ist nur 1 At. Sauer- vorhanden, z. B.:

$C^{10} H^{12}$ O Anethol,

$C^{10} H^{14}$ O Carvol, Carvacrol, Thymol, Myristicol, Eucalyptol, Cuminalcohol, Safranöl (durch Spaltung des Polychroits entstehend),

$C^{10} H^{16}$ O gewöhnlicher Campher, Öle von *Mentha Pulegium* und *Artemisia Absinthium*, Citronellol

(von *Andropogon Nardus* L.), Stearopten Öles von *Chrysanthemum Parthenium* Pe Caryophyllin, Alantcampher und Alantol, Ur aus Arctostaphylos und Epacris.

$C^{10}H^{18}O$ Blumeacampher, Corianderöl, Borneocampl Cajuputol, Wurmsamenöl, Bernsteincampher, Theil des indischen Grasöles von Andropog Öl von Osmitopsis asteriscoides CASS.

$C^{10}H^{20}O$ Menthol.

$C^{15}H^{26}O$ Stearopten des Patchuliöles.

$C^{28}H^{48}O$ Stearopten des Porsches, *Ledum palustre* L.

Sauerstoffreicher sind Safrol $C^{10}H^{10}O^2$, Cubebin $C^{10}H^{10}$ Petersiliencampher $C^{10}H^{14}O^4$, Primulastearopten $C^{22}H^{24}O$

Ihrer chemischen Natur nach sind wenige Öle *Aldeh* so das Bittermandelöl $C^6H^5.COH$; die Hauptbestandtheile Zimmtöles (§ 124), des Römisch Kümmelöles (von *Cumin Cyminum* L.) und des Spiraeaöles gehören gleichfalls in d Classe von Verbindungen, welche sich mit den Bisulfiten Alkalimetalle zu Krystallen vereinigt. In einigen andern ä rischen Ölen kommen Aldehyde in untergeordneter Menge z. B. im Pfefferminzöl, im Ilang-Ilang-Öle (vergl. bei Ben säure § 106), im Citronellaöl.

Im Öle der Raute findet sich ein ebenfalls mit Bi fiten zusammenkrystallisirender Körper, Nonylmethylke $C^9H^{19}COCH^3$, welcher jedoch in die Classe der *Ketone* geh die durch Austritt von H^2 aus secundären Alcoholen (§ in ähnlicher Weise entstehen, wie die Aldehyde aus den mären Alcoholen.

Es scheint, dass auch wohl primäre *Alcohole* in gerin Menge in ätherischen Ölen vorkommen. Das Menthol bi das Beispiel eines vermuthlich secundären Alcohols.

In manchen ätherischen Ölen finden sich auch *Ester*, z. Salicylsäuremethylester $C^6H^4\begin{cases}COOCH^3\\OH\end{cases}$ im Öle der *Gaul ria procumbens* (§ 108), Butylester und Amylester der A licasäure und der Baldriansäure im Öle des *Ledum palustr* der Römischen Kamille, Methyläther des Thymohydrochir (§ 125) im Arnicaöle. Die Öle der Früchte von *Herach giganteum* HORTOR. und *H. Sphondylium* L. enthalten eine ga Reihe von Hexylestern und Octylestern der Fettsäuren, z. der Capronsäure, Caprinsäure, Laurinsäure; Aethylbut scheint sich in den genannten Früchten, so wie in denjeni

Pastinaca sativa L. und *Anthriscus Cerefolium* HOFFM. len.

nter den Bestandtheilen des Öles von *Lepidium sativum* L. *Tropaeolum majus* L. ist die Verbindung C^8H^7N als der Phenylessigsäure $C^6H^5.CH^2.COOH$ erkannt wor- Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, entwickelt dasselbe niak und aus der Flüssigkeit wird durch Salzsäure Phe- igsäure gefällt. Im Öle von *Nasturtiun officinale* R. N kommt C^9H^9N, das Nitril der Phenylpropionsäure $CH^2.CH^2COOH$, vor.

)ie *Cyanüre* sind unter den ätherischen Ölen ferner vertreten das Senföl und das Löffelkrautöl, welche sich wie das Knob- l durch hohen Schwefelgehalt auszeichnen. Letzteres gilt vom Öle der *Asa foetida*, dessen Zusammensetzung nicht ht; es ist linksdrehend und gibt schon in der Kälte Schwefel ecksilber ab, was bei Senföl nicht der Fall ist.

Ein vereinzeltes Beispiel eines *Alkylsulfids* bietet das Öl noblauchs, das Allylsulfid $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}S$ dar, welches auch Ziebeln und in einigen Cruciferen vorkommt.

Verbindungen aus der Classe der *Phenole* treten als Haupt- dtheil auf in den Ölen von Anis, Sternanis, Fenchel, gon, Gewürznelken, Thymian und sind auch in geringer nachzuweisen in den Ölen von Calmus, Kümmel, Sassa- insofern als sich aus denselben durch fractionirte Destil- Antheile abscheiden lassen, welche durch weingeistiges chlorid violett oder grün gefärbt werden.

§ 113.

Durch den Einfluss von Luft und Licht, sowie auch durch estillationswärme erleiden die ätherischen Öle, abgesehen den schon erwähnten Beispielen von Sauerstoffaufnahme immtöl und Bittermandelöl, Veränderungen, welche als *Verharung* bezeichnet zu werden pflegen. In der That nehmen abei dickflüssige Consistenz an und werden endlich sehr beinahe fest. Doch sind die hierbei eintretenden Vor- noch nicht genau erkannt; keines der so entstandenen annten Harze scheint mit einem in der Natur vorkommen- Harze übereinzustimmen.

Die Verharzung der Öle erhöht ihr specifisches
und ihren Siedepunkt und vermehrt auch den Rücksta
bei der Rectification der Öle erhalten wird.

Die *Mischbarkeit* der flüssigen ätherischen Öle mit
Flüssigkeiten wird durch die Verharzung ebenfalls seh
flusst. Wasser, das mit ätherischen Ölen oder Stear
geschüttelt wird, nimmt meist in hohem Grade Geruch
schmack an, obwohl keines derselben reichlich in Was
lich ist. Bittermandelöl und Senföl, welche zu den a
lichsten von Wasser auflösbaren Ölen gehören, erforde
mehrere hundert Theile desselben zur Auflösung. Um
vermögen die ätherischen Öle eine kleine Menge Was
zunehmen, welche sich bei der Rectification durch
Spratzen verräth. — Aether und Aetherarten, Eisessig,
die Alcohole, Chloroform, fette Öle lösen mit Leichtig
ätherischen Öle auf. Das Lösungsvermögen des Alcoh
mindert sich mit seinem Wassergehalte; in gewöhnliche
geiste von $0{,}_{832}$ sp. G. sind manche der nicht sauerstof
Öle, sowohl von der Formel $C^{10}H^{16}$ als die der Formel
wenig löslich, so das Terpenthinöl, Wachholderöl, C
und Cubebenöl. Diese mischen sich dagegen in allen
nissen mit Schwefelkohlenstoff, was besonders bei N
Pelargoniumöl, Zimmtöl, Bittermandelöl und noch
andern Ölen in geringerem Grade der Fall ist.

Manche ätherische Öle geben mit concentrirten
säuren eigenthümliche Färbungen, welche in einigen F
Characterisirung der Öle dienen können. Es ist meisten
mässig, die hierbei eintretenden Zersetzungen durch
nung des zu prüfenden Öles mit Schwefelkohlenstoff
schränken. Auffallende derartige Färbungen sind hiern
bei Baldrianöl, Anisöl, Pfefferminzöl, Majoranöl angeführt
wird, bei gehöriger Vorsicht, ohne Färbung durch con
Schwefelsäure zersetzt, während sich die übrigen Öle
selben stark färben.

Diejenigen Öle, welche Phenole enthalten, werde
durch Eisenchlorid gefärbt; eine wie es scheint nicht h
bedingte sehr schöne rothe Farbe nimmt das Öl der
tura-Rinde von *Galipea Cusparia* St. Hil. mit Eisench

In Betreff der chemischen Natur der Öle sind, w
angedeutet, folgende Versuche in vielen Fällen geeig
kunft zu geben:

1. Beim Schütteln mit gesätttigter Auflösung von
bisulfit vereinigen sich die Aldehyde und Ketone d
Krystallblättchen.

. Mit Salpetersäure geht Zimmtaldehyd eine feste Verbin- ein (vergl. Zimmtöl).

. Mit manchen Ölen der Formel $C^{10} H^{16}$ liefert trockener *wasserstoff* krystallisirbare Verbindungen, oft erst, wenn le mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig oder Chloro- verdünnt sind. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff ver- sich ähnlich.

. Durch *Aetzlauge*, am besten alcoholische, werden Öle riffen, welche als Bestandtheil oder als Begleiter Säuren, oder Phenole enthalten. Das Ammoniak wirkt weit cher auf die beiden letzten Classen von Verbindungen.)le, welche zu der Classe der Nitrile gehören (§ 315), ckeln beim Kochen mit weingeistigem Natron Ammoniak iefern das Natriumsalz der dem Nitril entsprechenden .

. Concentrirte *Schwefelsäure* verbindet sich zu festen ısäuren mit dem Thymol und dem Cymen.

. Mit *Schwefelwasserstoff* liefert das Carvol zwei Ver- ngen (§ 126).

Verfälschungen. Der hohe Preis mancher ätherischen ibt Anlass zu Fälschungen, deren Erkennung oft dadurch wert wird, dass wenigstens die sauerstoffhaltigen Öle Gemenge und ausserdem leicht Veränderungen unter- n sind. Als Zusatz zu ätherischen Ölen eignen sich fremd- Körper weit weniger als die Verdünnung theurer Öle billige. In ersterer Beziehung können Alcohol, Chloro- Schwefelkohlenstoff genannt werden, deren Siedepuncte ı so viel tiefer liegen als die der ätherischen Öle, dass Flüssigkeiten leicht in genügender Reinheit abzudestilliren um erkannt werden zu können. Dasselbe gilt auch von lüssigen Ethanen (Benzin aus Petroleum), sofern ihre Siede- e tief genug liegen. Höher siedende derartige Benzin- ı würden die Mischbarkeit der ätherischen Öle mit Wein- sowie ihr Aroma beeinträchtigen.

Der Zusatz anderer ätherischer Öle gibt sich in manchen ı durch Vergleichung des Drehungsvermögens zu erkennen; nöl, Zimmtöl, Sassafrasöl, Rosenöl z. B. besitzen ein nur unbedeutendes Drehungsvermögen, welches durch Zusatz drehender Öle leicht sehr erhöht werden würde. Senföl Bittermandelöl besitzen gar kein Drehungsvermögen. Die ieser Eigenschaft ausgestatteten Öle aber zeigen dieselbe immer in genau gleichem Betrage, da sie entweder Ge- e oder doch leicht veränderliche Körper sind, so dass ein

unwandelbar bestimmtes Drehungsvermögen keinem roh
zugeschrieben werden kann. Ferner gibt es z. B. link
hende und rechts drehende Terpenthinölsorten, ein bet
scher Zusatz derselben könnte daher so bemessen werde
das Drehungsvermögen des gefälschten Öles nach wie v
gleiche wäre. Die Beobachtung des Drehungsvermögen
hiernach nur unter besondern Umständen von Nutzen se

In Berücksichtigung des Gesammtcharacters der äthe
Öle ist es demnach dringend zu empfehlen, die Beurt
derselben auf die genaue Vergleichung aller ihrer Eigens
mit denen einer authentischen oder doch erfahrungs
brauchbaren Waare zu stützen. Zu diesem Zwecke
dann namentlich auch die durch concentrirte Minera
hervorzurufenden Färbungen herbeigezogen werden.

Geschichte. Einige wenige ätherische Öle waren s
sehr früher Zeit bekannt, z. B. in Indien dasjenige des
Sandelholzes von *Santalum album L.*, das auf Ceylon
Jahrhundert zum Einbalsamiren diente. In Europa wur
Ende des XVI. Jahrhunderts manche wohlriechende äth
Öle destillirt.

§ 114. TERPENTHINÖL. — OLEUM TEREBINTHIN

Vorkommen. Der Harzsaft der Abietineen und Cu
neen enthält ätherische Öle, welche fast immer nach der
$C^{10} H^{16}$ zusammengesetzt sind (eine Ausnahme bildet das
stoffreiche Öl von Thuja occidentalis). Die in den Gros
gelangenden Kohlenwasserstoffe der Abietineen heisse
penthinöl.

Gewinnung. Die grösste Menge desselben wird in
Carolina aus dem Terpenthin der unter Colophonium
genannten Sumpffichten gewonnen. In zweiter Linie
auch Westfrankreich Öl von Pinus Pinaster; die Des
wird befördert, indem man zu dem auf 135° erhitzten T
thin heisses Wasser tropfen lässt. Etwas Terpenthinöl
auch in Oesterreich *Pinus Laricio* POIRET, in Russland
und Schweden *Pinus silvestris L* und *Pinus Abies L*
excelsa DC). Sogenanntes „Deutsches Terpenthinöl“
aus Russland eingeführte Sorte.

Zusammensetzung.

10 C	120	88,23	10 Vol. C Dampf	8,292
16 H	16	11,77	16 „ H „	1,107
$C^{10}H^{16}$	136	100,00	2 Vol. Terpenthinöldampf	9,399
			1 „ „	4,699

)ie Hauptmenge der Terpenthinöle besteht aus Kohlenrstoffen von dieser Zusammensetzung, doch kommen darin sauerstoffhaltige Antheile (Hydrate?) in sehr untergeord- Menge vor.

Eigenschaften. Frisch rectificirtes Terpenthinöl ist farbünnflüssig, bei 15° bis 17° von 0,855 bis 0,865 sp. G. je der Sorte. Die Siedepuncte liegen zwischen 150° und und erheben sich in einigen nicht im Grosshandel vorıenden Terpenthinölen auf 175°. Frisch rectificirte Öle ı Lakmuspapier nicht, wohl aber die im Handel vorkomen Sorten. Der Geruch ist je nach der Abstammung verschieden, bei americanischem und französischem Öle angenehm zu nennen. Es gehört zu den weniger leicht eingeist (0,830 sp. G.) löslichen ätherischen Ölen, indem von 5 bis 10 Theile bedarf.

)ie Polarisationsebene wird durch das Terpenthinöl abge- und zwar nach rechts durch die americanische Sorte und le der Fichte (Abies excelsa) und der Föhre (Pinus sils). Linksdrehung bietet das französische von Pinus Pir dar. Der Dampf des Terpenthinöls besitzt ebenfalls ıngsvermögen, was noch bei keinem andern Dampfe beobt ist, ausgenommen den des Camphers.

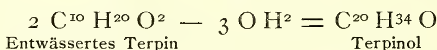
Längere Zeit, besonders bei Zutritt von Licht und Luft aufhrtes Terpenthinöl zeigt sehr beträchtliche Veränderungen. irbt sich gelblich, verdickt sich, geht nur noch zum Theil lem frühern Siedepuncte über, reagirt sauer und nimmt wohl einen andern Geruch an. Selbst das optische Ver- ı scheint von diesen Einflüssen berührt zu werden. Hierıimmt das Terpenthinöl, wie übrigens auch die andern ischen Öle Sauerstoff auf und besitzt dann manche der Ozon zukommenden oxydirenden Wirkungen. Natrium bt sich unter Terpenthinöl bald mit einer braunen schmie- Masse, ohne jedoch bei gewöhnlicher Temperatur eine fte Einwirkung zu äussern.

Das Terpenthinöl verbindet sich mit Wasser zu Krystallen *Terpin* $C^{10}H^{16} + 3\,OH^2$, welche sich in geringer Menge ı aus Terpenthinöl sublimiren, das mit Wasser in Berüh- gestanden hatte und dann längere Zeit hindurch im serbade erwärmt wird; ansehnliche Krystalle desselben

sind auch schon in der Natur, z. B. in Stämmen von c
nischen Fichten und in Dryobalanops (§ 134) getroffen wo
In reichlichen Mengen wird das Terpin erhalten,
man den Eintritt des Wassers durch Alcohol vermittelt; G
wart von Säuren wirkt dabei ebenfalls günstig.

Stellt man 1 Th. Salpetersäure ($1{,}_{20}$ spec. Gew.),
Weingeist ($0{,}_{830}$) 4 Wasser und 8 Terpenthinöl in eine
räumigen Kolben in Zimmertemperatur zusammen, so ents
im Laufe eines oder zweier Jahre 18 pC vom Gewicht
Öles an Terpin in grossen wohl ausgebildeten und weni
färbten Krystallen des monoklinischen Systems. Je g
die Berührungsfläche zwischen dem Öle und der untern
rigen Schicht, desto rascher geht die Terpinbildung vor sich;
man z. B. eine Mischung von 1 Weingeist, 1 Salpetersäure, 4
penthinöl auf flachen Tellern ausbreitet, so erhält man sch
wenigen Tagen über 20 pC.

Das Terpin löst sich in alcoholischen und äthera
Flüssigkeiten, auch in kochendem Wasser und schiess
heissem Eisessig besonders schön an. Es ist geruchlos
schmeckt nur sehr schwach aromatisch. Durch Schme
bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur verli
Wasser; die so erhaltene Verbindung $C^{10} H^{16} (O$
$= C^6H^8(OH)^2 \begin{cases} C^3H^7 \\ C\ H^3 \end{cases}$ ist unzersetzt in Nadeln sublim
Werden diese oder das Terpin mit mässig verdünnten Mi
säuren gekocht, so tritt das sehr wohlriechende *Terpino*
ein bei 168° siedendes Öl von $0{,}_{852}$ spec. Gew.:



$$\underset{\text{Entwässertes Terpin}}{2\, C^{10} H^{20} O^2} - 3\, O H^2 = \underset{\text{Terpinol}}{C^{20} H^{34} O}$$

Trockenes Chlorwasserstoffgas, bis zur Sättigung in Te
thinöl geleitet, das mit dem doppelten Volum Schwefelk
stoff verdünnt ist, verbindet sich mit demselben zu sogenan
künstlichen Campher $C^{10} H^{16} + H\,Cl$.

Dieses Chorhydrat bildet eine weiche knetbare Kry
masse, welche je nach der Abstammung des Terpenth
verschiedenen Schmelzpunkt (115° bis 131°) und, in
holischer Lösung verschiedenes Drehungsvermögen zeigt.
samer Sublimation unterworfen liefern diese Verbindu
federartige Krystalle des regulären Systems. Ihr Ge
keineswegs aber der nur unbedeutende Geschmack, er
an den Campher; im polarisirten Lichte erscheint let
doppelt brechend, das Terpenthinölchlorhydrat nicht.
die Lösung des Terpenthinöles in Eisessig, Aether oder Al
mit Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht die ebenfalls kry

re Verbindung $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Auf Wasser gestreut n diese Verbindungen nicht jene Drehungserscheinung dar der Campher; wenn man sie anhaltend mit weingeistigem on erwärmt, so erhält man wieder den Kohlenwasserstoff H^{16}, doch mit etwas andern Eigenschaften, namentlich verschiedenem Geruche, ausgestattet als das in Arbeit mmene Terpenthinöl.

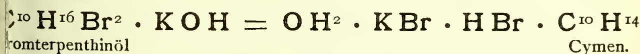
Die Bromwasserstoffverbindungen $C^{10}H^{16}HBr$ sind den en des Chlorwasserstoffes äusserst ähnlich; $C^{10}H^{16}HJ$ egen ist eine wenig beständige Flüssigkeit.

Mischt man 20 Theile Terpenthinöl mit 1 Th. concentrirter vefelsäure, wascht letztere mit viel Wasser weg und destillirt Öl, so verliert es das Rotationsvermögen, nimmt einen lich angenehmen Geruch an und ist grösstentheils in *Tereben* H^{16}, bei 156° siedend, umgewandelt; ausserdem bildet sich r Entwickelung von schwefeliger Säure etwas Cymol.

Wird Terpenthinöl oder Terpin mit verdünnter Schwefel- e und Kaliumbichromat gekocht, so entsteht die in Wasser che krystallisirbare *Terpenylsäure* $C^8H^{12}O^4$.

Von Salpetersäure wird das Terpenthinöl äusserst heftig griffen. Bei sehr vorsichtiger Behandlung entstehen zahl- e Producte, z. B. Blausäure, Oxalsäure, Säuren der Fett- enreihe, ferner *Terephthalsäure* $C^6H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, *Toluyl- re*, *Terebinsäure* $C^7H^{10}O^4$ und *Terpenylsäure* $C^8H^{12}O^4 + OH^2$. vier letztern gut krystallisirenden Säuren lassen sich besser dem Terpin darstellen, Terpenylsäure vermittelst Chrom- e, die drei andern durch Kochen mit Salpetersäure von spec. Gew.

Lässt man Brom und Phosphor auf Terpenthinöl einwirken, ildet sich die flüssige Verbindung $C^{10}H^{16}Br^2$, welche durch illation mit alcoholischem Kali in *Cymen* (Cymol) über- hrt wird:



$$C^{10}H^{16}Br^2 \cdot KOH = OH^2 \cdot KBr \cdot HBr \cdot C^{10}H^{14}$$

romterpenthinöl — Cymen.

Noch leichter geht diese Reaction vor sich, wenn das nittelst concentrirter Schwefelsäure aus dem Terpenthinöl onnene Tereben dazu verwendet wird; auch vermittelst oder Phosphorpentasulfid erhält man Cymen aus Terpen- l und etwas Cymen scheint sogar durch die langsame nahme von Sauerstoff aus der Luft im Terpenthinöl zu tehen. Dieses Cymen besitzt kein Drehungsvermögen.

Rauchende Schwefelsäure verbindet sich mit dem zu Krystallen von Cymensulfonsäure $C^{10}H^{14}SO^{3}$ + 2 welche in Wasser lösliche Baryumsalze und Calciumsalze

Sehr viele andere Öle von der Formel $C^{10}H^{16}$ Cymen, aber auch aus sauerstoffhaltigen kann es erhalte den, so z. B. aus einer Sorte sogenannten indischen Gr dessen Bromverbindung beim Erhitzen in Cymen, Bromv stoff und Wasser zerfällt:



$$C^{10}H^{18}OBr^{2} = OH^{2} \cdot 2HBr \cdot C^{10}H^{14}$$

Das Cymen kommt auch in der Natur vor (§ 125) hört zu den Alkylbenzolen, in denen Wasserstoff des I gegen Alkyle ausgetauscht ist. In dem natürlichen und in dem aus Terpenthinöl entstehenden sind Meth Propyl an Stelle des Wasserstoffes vorhanden: von Benzol, ist abzuleiten $C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\C^{3}H^{7}\end{matrix}\right.$, das Cymol. Das ist hier das normale oder primäre $CH^{3}.CH^{2}.CH^{2}$.

Das Cymen ist zur Classe der aromatischen Verbin zu zählen, und das Terpenthinöl, welches sich nur durc Mehrgehalt von 2 H unterscheidet, muss daher eben derselben Classe eine Stelle erhalten. Dafür spricht au die durch Salpetersäure aus Terpenthinöl entstehende T thalsäure, aus welcher so leicht durch Destillation m Benzol erhalten wird: $C^{6}H^{4}(COOH)^{2} = 2CO^{2} \cdot C^{6}H$

Prüfung. Das Terpenthinöl ist das billigste alle rischen Öle und durch seine Eigenschaften so auffallend, wohl kaum jemals verfälscht wird. Es erleidet aber in Grade durch Oxydation die schon angedeuteten Verände daher es zu medicinischem Gebrauch mit 6 Th. Wasse ficirt werden muss; saure Reaction des rohen Öles b man durch Schütteln mit etwas Kalkmilch. Frisch rect Terpenthinöl wirkt nicht entfärbend auf ein Körnchen das man in kochendes Terpenthinöl bringt, noch auf L und aus Jodkalium wird nicht Jod frei gemacht, wie es länger aufbewahrtes, ozonisirtes Terpenthinöl geschie das rectificirte Öl an der Luft sehr bald wieder Sa aufnimmt; so darf es nicht lange aufbewahrt werden vor Licht und Luft zu schützen.

Durch Beimischung von Ethanen (Benzin) würden punct und specifisches Gewicht des Terpenthinöles h drückt werden.

Geschichte. Das Terpenthinöl wurde schon im thum dargestellt und im Mittelalter häufig als Spiritus t

ıe bezeichnet, seltener als Oleum. Die erste Elementar-yse des Terpenthinöls wurde 1818 von HOUTOU-LABILLAR-E ausgeführt und ergab 87,6 pC Kohlenstoff und 12,3 serstoff. Die krystallisirte Chlorwasserstoffverbindung des enthinöles entdeckte 1803 KINDT, Apotheker in Eutin. Das in wurde 1727 durch CLAUDE JOSEPH GEOFFROY, Apo-er in Paris, zuerst beobachtet, seine Zusammensetzung ch erst 1834 durch DUMAS und PÉLIGOT ermittelt.

§ 115.

WACHOLDERBEERÖL. — OLEUM JUNIPERI.

Die Wacholderbeeren geben bei der Destillation ½ bis C ätherisches Öl von eigenthümlichem Geruche und Ge-hacke. Es besteht aus einem bei 155 ° übergehenden und n hauptsächlich bei ungefähr 205 ° abdestillirenden Antheile; letztere herrscht, wenigstens im Öle der reifen Früchte, beide sind nach der Formel $C^{10} H^{16}$ zusammengesetzt, he für den höher siedenden Antheil wohl richtiger $C^{20} H^{32}$ chreiben ist. Das rohe Öl dreht die Polarisationsebene links; es verharzt auffallend rasch durch den Einfluss von t und Luft, wird dickflüssig und löst sich nun reichlicher eingeist und Eisessig als frisches Öl. Mit trockenem Chlor-erstoffgas gesättigt liefert das Wacholderöl nicht eine Verbindung.

SEVENBAUMÖL. — OLEUM SABINAE.

Die Zweigspitzen des Sadebaumes oder Sevenstrauches, *iperus Sabina*, liefern bis 4 pC Öl; weit reicher sind die hte, welche jedoch nicht für sich destillirt werden. Das besitzt in hohem Grade den unangenehmen Geruch der ıze, geht fast ganz bei 155 ° bis 160 ° über und entspricht Formel $C^{10} H^{16}$; es dreht die Polarisationsebene stark nach ts und tritt mit Chlorwasserstoff nicht direct zu einer krystal-en Verbindung zusammen.

BERNSTEINÖL. — OLEUM SUCCINI.

Durch trockene Destillation des Bernsteins (§ 99) er-man 20 bis 25 pC dunkelbraun gefärbtes Öl, das mit heis-Wasser gewaschen und mit Wasser wiederholt rectificirt

wird, bis es nur noch blass gelblich erscheint. Es besitzt ein eigenthümlichen, nicht angenehmen Geruch und Geschmack u ist ein Gemenge von Ölen, welche der Formel $C^{10}H^{16}$ angehöre. Das Sieden beginnt bei 160°, aber das Thermometer steigt b 260° und höher. Rectificirtes Bernsteinöl gibt mit trockene Chlorwasserstoff keine feste Verbindung; es dreht die Polarisationsebene sehr schwach nach rechts. Durch wiederholt Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure scheint es theilwei in Cymen umgewandelt zu werden.

§ 116.

POMERANZENBLÜTHENÖL, NEROLIÖL. — OLEUM FLORUM AURANTII.

Die frischen Blüthen von *Citrus vulgaris* RISSO, de bitterfrüchtigen Pommeranzenbaum, liefern bei der Destillati mit Wasser eine geringe Menge dieses äusserst wohlriechend Öles, welches seines hohen Preises wegen mit dem ätherisch Öle der Blätter und Früchte desselben Baumes und der mit ihm ve wandten Arten, der sogenannten *Essence de petit grain*, auch wo mit Bergamottöl verdünnt in den Handel gebracht zu werd pflegt. Reines Öl ist etwas bräunlich; giesst man eine dün Schicht Weingeist auf dasselbe und bewegt sie hin und her, s erscheint besonders die Berührungsfläche schön violett fluore cirend; die Lösung schmeckt bitterlich.

Das Neroliöl dreht die Polarisationsebene nach rechts u nimmt in Berührung mit gesättigter Auflösung von Natriu bisulfit eine prächtige, sehr beständige Purpurfarbe an. D grösste Theil geht bei 185° bis 195° über und zeigt je Fluorescenz sehr deutlich. Wird der Rückstand mit gleichvi absolutem Alcohol verdünnt und Wasser bis zu eben begi nender Trübung zugetröpfelt, so erheben sich in geringer Meng krystallinische Flocken von *Neroli-Stearopten* an der Obe fläche. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Weingei erhält man dasselbe farblos und geruchlos; es schmilzt bei 55° u ist ohne Wirkung auf Lakmuspapier. Frisches Neroliöl gi etwas mehr als älteres, doch nicht über ein Procent dies Stearoptens, auch *Aurade* genannt, welches nach der Form $C^n H^n$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Obwohl sehr wenig löslich in Wasser, ertheilt das Pome ranzenblüthenöl demselben doch bei der Destillation seine Wohlgeruch, besonders wenn die Blumenblätter ohne Kelch verarbeitet werden; das im Süden dargestellte Destillat, *Aqu florum Aurantii* s. *Naphae*, ist feiner. Es schmeckt bitterlic

und nimmt auf Zusatz von Salpetersäure rothe Farbe an. Da es oft in Kupferflaschen versendet wird, so ist es auf Metallgehalt zu prüfen. Aqua Naphae wurde in deutschen Apotheken schon 1680 gehalten.

Das Neroliöl wird hauptsächlich in Grasse, Cannes und Nizza dargestellt; es wurde schon 1598 von PORTA in Neapel beschrieben und erhielt hundert Jahre später den Namen Neroli mit Bezug auf die römische Stadt Nerola oder Neroli unweit Tivoli.

POMERANZENSCHALENÖL. — OLEUM AURANTIORUM CORTICIS.

Die beste Sorte dieses Öles wird von den Schalen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaumes, *Citrus vulgaris* RISSO, gewonnen, welcher in Frankreich Bigaradier heisst. Weniger geschätzt als diese „Essence de Bigarade“ ist die „Essence de Portugal“ aus den Fruchtschalen der unreifen süssen Pomeranze. Die Ölräume der Fruchtschalen werden gepresst, indem man letztere mit der Hand quetscht und gegen einen Schwamm presst; das von demselben aufgesogene Öl wird in ein irdenes Gefäss ausgedrückt, worin sich das Wasser absetzt. Statt dieses in Messina üblichen Verfahrens bedient man sich in Südfrankreich der bei Limonenöl beschriebenen „Ecuelle à piquer“. Man erhält ungefähr $2^1/_3$ pC von frischen Schalen.

Das Bigaradeöl besitzt einen besondern, angenehmen Geruch und schmeckt bitter, mischt sich nicht klar mit gleich viel Weingeist von $0{,}_{83}$ sp. Gew. und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Es entspricht der Formel $C^{10} H^{16}$ und liefert mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt Krystalle $C^{10} H^{16} + 2 H Cl$.

§ 117. LIMONENÖL. — OLEUM LIMONIS (OLEUM CITRI).

Dieses Öl stammt von *Citrus Limonum* RISSO, wird aber meist als Oleum Citri oder Oleum de Cedro bezeichnet und von den Fruchtschalen der *Citrus medica* RISSO abgeleitet. Letzterer jedoch, der Citronenbaum, wird selten angebaut, da er weit weniger einträglich ist.

Zur Gewinnung des Öles dienen die zu früh abfallenden, überhaupt die unansehnlichen, nicht gut verkäuflichen Limonen. In Messina und Palermo wird das Öl vermittelst eines Schwammes gewonnen, wie bei Pomeranzenschalenöl angedeutet; in Nizza und Umgegend werden die Limonen durch messingene

Nadeln angestochen, welche in einer Schüssel, „Ecuelle … piquer“, aufrecht stehen. Das Öl sammelt sich in einer Röhre, in welche der Grund der Schüssel ausläuft; ist erstere voll, so wird das Öl abgegossen, der Klärung überlassen, vom wässerigen Safte abgehoben und endlich filtrirt. Werden die Schalen der so behandelten oder auch nicht gestochener Limonen der Destillation mit Wasser unterworfen, so geht ein weit weniger feines Öl über. Nur wenn diese Öle der Aurantiaceenfrüchte unmittelbar aus den Ölbehältern gesammelt werden, ist ihnen das volle Aroma eigen. Die Zusammensetzung des Limonenöles entspricht der Hauptsache nach ebenfalls der Formel $C^{10}H^{16}$, doch enthält es auch einen nach $C^{10}H^{18}O$ zusammengesetzten Antheil. Es dreht stark rechts und gibt mit Chlorwasserstoff die krystallisirte Verbindung $C^{10}H^{16} + 2 HCl$. Lange Zeit aufbewahrtes Öl bildet einen amorphen, schmierigen Absatz, vermuthlich Bergapten oder bisweilen auch Krystalle ($C^{10}H^{16}$ … 4?). Werden allmählich 2 Theile Jod in 16 Theile Limonenöl eingetragen, jedesmal durch Erwärmung die Reaction zu Ende geführt und schliesslich die Flüssigkeit einige Zeit erwärmt, so entsteht Cymol in reichlicher Menge.

In Weingeist löst sich das Limonenöl nicht sehr reichlich; es wird meist mit destillirtem Citronenöl oder Limonenöl, …ich wohl mit Terpenthinöl verfälscht, was sich nur durch Vergleichung mit einer unzweifelhaft echten und gleich alten Probe des Öles erkennen liesse. In Ermangelung derselben wird die Ware nach Geruch und Geschmack beurtheilt.

Es ist nicht festgestellt, ob das Limonenöl und Citronenöl übereinstimmen oder chemische Unterschiede darbieten. Weitaus der grösste Theil des unter dem Namen Citronenöl in den Handel gelangenden Öles wird in Messina und Palermo aus Limonen vermittelst des Schwammes gewonnen; man kann die Menge desselben auf etwa 80000 kg jährlich anschlagen, wozu über 100 Millionen Stück Limonen erforderlich sein mögen.

§ 118. BERGAMOTTÖL. — OLEUM BERGAMOTTAE.

In Reggio und in der Gegend von Palermo wird eine Form der Citrus vulgaris gezogen, welche man ihrer ge…en, sauer und bitterlich schmeckenden und eigenthümlich wohlriechenden Früchte wegen als *Citrus Bergamia* Risso et Poiteau unterscheidet. Das Bergamottöl wird aus denselben nicht mehr vermittelst des Schwammes, sondern durch eine eigene …or-

ictung gewonnen, welche aus einer starken, blechernen inwendig scharf gerippten Schlüssel besteht, deren Mitte nach innen tak erhöht ist. Der sehr schwere Deckel, innen ebenfalls charfe Rippen tragend, wird durch ein Zahnrad in rasche kreiselle Bewegung gebracht, um die Ölräume der 6 bis 8 Bergamottfrüchte, mit welchen man die Vorrichtung auf einmal beschickt, aufzureissen. Das Öl fliesst durch kleine Löcher, die im Boden der Schüssel angebracht sind, in ein cylindrisches Gefäss, in welchem die ganze Vorrichtung steckt. 100 Früchte geben 80 bis 90 g Öl, welches stärker grün gefärbt ist, als das ehemals vermittelst des Schwammes gewonnene; die Rückstände, obwohl weit weniger sauer als die Limonen, werden gepresst, um den Saft auf Citronsäure zu verarbeiten. Die jährliche Production von Bergamottöl beträgt ungefähr 40000 kg.

Die in Schichten von wenigen Millimetern Dicke noch deutliche grünlich-gelbliche Färbung des Bergamottöles beruht hauptsächlich auf der Gegenwart von Chlorophyll, welches sich spectroscopisch durch das Auftreten dunkler Bänder zu erkennen gibt. Das specifische Gewicht des Öles beträgt $0{,}86$ bis $0{,}880$; es beginnt bei 170° zu kochen, aber der Siedepunct steigt fortwährend, so dass bis 195° ungefähr die Hälfte des Öles farblos und von da bis 240° schwach gelblich gefärbtes Öl übergeht. Diese Antheile sind von weit weniger angenehmem Geruch, als das rohe Öl; die Antheile des Destillates, welche bei steigenden Temperaturen aufgefangen werden, zeigen sich je später, je weniger rechts drehend und die bei 300° übergehenden bräunlichen Antheile drehen die Polarisationsebene schwach nach links. Im Rückstande, der in der Retorte bleibt, schiessen nach längerer Zeit Krystallblättchen an.

Bergamottöl löst sich reichlicher in Weingeist ($0{,}835$ sp. G.) als die meisten andern Aurantiaceenöle; 4 Th. desselben nehmen 1 Th. Schwefelkohlenstoff klar auf, trüben sich aber meistens bei stärkerem Zusatze. Durch alcoholische Auflösung von Eisenchlorid wird das Öl bräunlich gefärbt, nicht mehr aber, wenn es zuvor mit weingeistigem Kali gekocht worden war, auch nicht nach der Rectification.

Das Bergamottöl besteht der Hauptsache nach aus $C^{10}H^{16}$, begleitet von sauerstoffhaltigem Öle. Das bei der Darstellung zur Klärung hingestellte Öl lässt einen schmierigen gelblichen Absatz fallen, welcher sich in geringerer Menge auch später noch bei der Aufbewahrung des abgelagerten Öles bildet. Wird das Öl aus demselben vermittelst Weingeist weggewaschen, der Absatz getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform umkrystallisirt, so erhält man weisse fedrige geruchlose Krystalle

von *Bergapten* $C^9H^6O^3$; beim längeren Verweilen am
werden sie bräunlich. Eine feste Verbindung des Berg
öles mit Chlorwasserstoff lässt sich nicht erhalten.

Das Bergamottöl wird sehr gewöhnlich durch wohl
Öle der Aurantiaceen oder durch Terpenthinöl und Petr
verdünnt, welche dessen Löslichkeit in Weingeist vermi
und auch, bei einigermassen beträchtlicher Menge, den
geruch vermindern.

Die Bergamotte scheint erst im XVII. Jahrhundert in
in der Cultur entstanden und ihren Namen wegen einiger
lichkeit mit einer besonderen Art Birne erhalten zu
welche Bergamotta hiess. Die Stadt Bergamo steht d
keiner unmittelbaren Beziehung, da in ihrer Umgebung
motten nicht gedeihen. 1688 wurde Bergamottöl in deu
Apotheken, z. B. in Giessen, gehalten.

§ 119.

ROSMARINÖL. — OLEUM ROSMARINI vel ANTHOS

Durch Destillation der Blätter des Rosmarinstrauches
man gegen 1 pC ätherischen Öles, welches in etwas grö
Menge wohl nur auf der dalmatischen Insel Lesina darg
wird. Es besteht der Hauptsache nach aus links drehe
Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, der bei 165° siedet, und einem
stoffhaltigen, bei 200° bis 210° übergehenden, rechts dreh
Öle, woraus sich in der Kälte Stearopten von der F
$C^{10}H^{16}O$ absetzt; die abgegossene Flüssigkeit liefert a
satz von Salpetersäure noch mehr davon. Die Krystall
ein Gemenge von links drehendem und rechts drehendem
pher, letzterer vermuthlich identisch mit dem gewöhnlichen
pher. Durch Mischung des Rosmarinöles mit sehr verdü
Salpetersäure erhält man Krystalle von Terpin (p. 320).

Beim Erwärmen mit stärkerer Salpetersäure soll das
marinöl krystallisirbare „*Limettsäure*“ $C^{11}H^8O^6$; (vielleic
Terephthalsäure $C^8H^6O^4$ — ?) liefern.

Geschichte. RAIMUNDUS LULLUS stellte zu Anfan
XIV. Jahrhunderts Rosmarinöl dar, reiner wurde es w
Ende des XVI. Jahrhunderts von PORTA erhalten; das R
rinstearopten ist 1685 von KUNCKEL bemerkt worden.
Öl wird schon seit 1738 und wohl lange vorher aus Dal
ausgeführt.

KAMILLENÖL. — OLEUM CHAMOMILLAE.

Frische getrocknete Kamillen geben nur Bruchtheile
Procentes an ätherischem Öle; die Ausbeute ist am günst

nwendung der Dampfdestillation. Weit weniger Öl geben e Zeit aufbewahrte Blüthen. Es ist von prachtvoller so igt blauer Farbe, dass es in Schichten von 4 bis 5 mm schon undurchsichtig ist. Bei 0° wird es dickflüssig, jedoch selbst bei viel niedrigerer Temperatur zu krystal- oder überhaupt zu erstarren. Bei Abschluss von Luft Farbe des Öles sehr haltbar; bei Luftzutritt wird es braun. Es ist in Weingeist etwas schwer löslich; durch eistiges Aetznatron wird das Öl in der Wärme braun.

)asselbe besteht aus einem farblosen, stark und angenehm Kamillen riechenden Öle $C^{10}H^{16}O$, das bei 150 bis 165° eht, einem ebenfalls ungefärbten, bis etwa 255° abdestil- en Antheile, vermuthlich von der Formel $C^{10}H^{16}$ und end- em zwischen 270° bis 300° mit prachtvoll blauer Farbe ehenden, wenig riechenden Öle $C^{10}H^{16}O$ oder wohl rich- $C^{30}H^{48}O^{3}$. Es ist dickflüssig und tritt an Kalium leicht Sauerstoff ab, indem es in einen farblosen, bei 254° sie- n Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{48}$ übergeht. Ein ganz ähnliches, thlich identisches blaues Öl erhält man durch trockene lation des Galbanumharzes.

Vird das Kamillenöl mit verdünnter Aetzlauge gewaschen, hen Fettsäuren, namentlich Caprinsäure $C^{10}H^{20}O^{2}$, in die rige Flüssigkeit über.

;eschichte. Das Kamillenöl ist seiner Farbe wegen schon von dem Nürnberger Arzte und Botaniker JOACHIM CA- RIUS hervorgehoben und 1608 in deutschen Apotheken en worden. Um ein billigeres Öl zu erhalten, wurden die Kamillen oft mit Citronenöl destillirt und dadurch eist nur grünlich gefärbtes Öl erhalten.

§ 120. ROSENÖL. — OLEUM ROSAE.

)as Rosenöl wird durch Destillation der Blüthen von *damascena* MILLER gewonnen, welche man in grosser am Südabhange des Balkans, hauptsächlich in der Ge- von Kisanlik anbaut. Das zuerst übergegangene Wasser wieder in die sehr einfachen kupfernen Blasen zurück- en, bis sich Öltropfen an der Oberfläche des Destillates , worauf dasselbe während einiger Tage bei einer Tem- ır, welche nicht unter 15° sinkt, der Ruhe überlassen . Alsdann wird das Öl abgeschöpft und das Wasser r zur Destillation verwendet.

)ieses Rosenöl ist in Temperaturen über 16 bis 18° eine che Flüssigkeit von $0{,}87$ bis $0{,}890$ spec. Gewicht, welche

die Polarisationsebene sehr schwach nach rechts ablen
tiefern Temperaturen krystallisiren in dem Öle mehr c
niger beträchtliche Mengen Stearopten heraus, welche
so durchsetzen, dass es eine ziemlich feste durchsichtig
darstellt. Der Erstarrungspunct des Öles von Kisanlik s
von ungefähr 11° bis 16°. Der Geruch des Öles ist
niger angenehm als der des Rosenwassers.

Das Rosenöl ist ein Gemenge eines flüssigen, sa
haltigen, noch nicht näher untersuchten Öles, welchem
ruch eigen ist, mit einem festen geruchlosen Kohle
stoffe, der in gutem Öle gegen 20 pC beträgt.
hält letztern am besten, wenn man Rosenöl so erstarr
dass der flüssige Antheil nach dem Umschütteln von d
ropten abgegossen werden kann. Dieses wird in wen
roform gelöst und in der Kälte durch Zusatz von Eises
von Weingeist ausgefällt. Nach wiederholtem Umkrys
aus wenig Weingeist und nachdem man es tagelang
erhalten hat, verliert das Stearopten den Geruch des i
näckig anhängenden Öles und nimmt sogar einen unang
Fettgeruch an. Die Krystalle sind sehr leicht und weic
dem Microscop zeigen sie abgestumpfte sechsseitige P
und schmelzen bei 32° bis 33°. Ihre Zusammensetz
spricht der Formel $C^n H^{2n+2}$, vielleicht $C^{20} H^{42}$. Mit ra
Salpetersäure behandelt gibt das Rosenstearopten B
säure und riechende Fettsäuren; es dürfte demnach zu
der Paraffine gehören.

Prüfung. Dem bulgarischen Rosenöl wird s
Ort und Stelle das ihm nicht unähnlich riechende Öl
dropogon Schoenanthus L zugesetzt. Dieses Gr
im centralen und nördlichen Theil Indiens angebaut
daraus gewonnene Öl, Rusa-Öl in Indien, Geranium-Öl
rosa-Öl in Europa genannt, durch herumziehende Händ
der Türkei gebracht. Statt dasselbe dem Rosenöl zu
besprengt man wohl auch die zur Destillation bestimmte
damit. Dieses indische Grasöl kann auf optischem We
erkannt werden, da es ein nur sehr schwaches Rota
mögen besitzt; jedoch verträgt das Rosenöl nicht
davon, weil das Grasöl in der Kälte flüssig bleibt,
Beginn der Krystallisation des Stearoptens auf niedrige
peratur herabsetzt. Diese Erstarrungstemperatur d
unter 11° bis $12{,}_5$° liegen; scheiden sich Krystalle des
ptens aus, so ist jedoch die Abwesenheit des Grasö
nicht bewiesen. In kühlern Lagen oder in nördlichen
destillirtes Rosenöl pflegt nämlich viel reicher an St

in, kann also mit viel Grasöl verdünnt werden, ohne dass ch dem Stearopten die Fähigkeit benommen würde, bei ewöhnlichen Temperatur herauszukrystallisiren. Selten wird die Verfälschung des Rosenöles im Zusatze von Paraffin Walrat bestehen. Walrat scheidet sich in grössern Blätaus als das Rosenstearopten und schmilzt bei 45° bis wie auch die gewöhnlichen Paraffinsorten, während der elzpunct des Rosenstearoptens bei etwa $32{,}_5$° liegt. Die leidung des letztern würde daher zu empfehlen sein, wenn ne Zusätze geprüft werden soll.

Das eigentliche Geraniumöl von *Pelargonium*-Arten, welche lgerien und Südfrankreich cultvirt werden, besonders *seum* WILLD., dreht stark links und röthet wegen der aufgelösten Pelargonsäure mit Weingeist befeuchtetes uspapier sehr stark, was weder bei Rosenöl noch bei l der Fall ist.

Geschichte. Das Rosenöl der alten Welt war nicht ätheis, sondern fettes Öl, welches mit Rosen digerirt wurde. ittelalter wurde viel Rosenwasser gebraucht und endlich essen Darstellung auch wohl das Rosenöl beobachtet. Die te Kunde davon gaben 1582 HIERONYMUS ROSSI aus Ra- und 1589 J. B. PORTA; in deutschen Apotheken wurde öl seit Anfang des XVII. Jahrhunderts gehalten, 1604 in Freiburg.

§ 121. BALDRIANÖL. — OLEUM VALERIANAE.

Frische Baldrianwurzel liefert, je nach dem Standorte, wo esammelt wurde, und je nach der Jahreszeit $^1/_2$ bis 1 pC schen Öles, welches sogleich destillirt nicht sauer ist. cknete Wurzel gibt aber ein baldriansäurehaltiges, sauer endes Öl.

Dasselbe ist schwach gelblich oder bräunlich, mit einem chen Schimmer, nicht ganz dünnflüssig, von ungefähr $0{,}_{936}$. bei 10° und von starkem eigenthümlichem Geruche und macke, an der Luft rasch verharzend; es dreht die Potionsebene stark links. Je nach der Menge des bei der llation verwendeten Wassers ist der Gehalt des Öles an iansäure verschieden, doch im Durchschnitt auf ungefähr anzuschlagen; etwa $^1/_4$ des Öles besteht aus einem bei siedenden Kohlenwasserstoffe (*Valeren*) und die Haupte, etwa 70 pC, kommt auf Baldriansäureester und andere eines flüssigen Alcohols $C^{10}H^{18}O$, so wie auf Campher ^{18}O, welcher mit dem Borneocampher von Dryobalanops

aromatica (§ 134) übereinstimmt. Wird zuletzt der dickflüssige Rückstand noch weiter erhitzt, so gibt er von eben so tiefblauer Farbe, wie das Kamillenöl. hängen die Farbenreactionen zusammen, welche das Bal darbietet. Verdünnt man dasselbe z. B. mit 20 Th. Sc kohlenstoff und fügt 1 Th. Schwefelsäure zu, so wird roth, dann grünlich und auf Zusatz von 1 Th. conce Salpetersäure ($1{,}_{20}$ sp. G.) prachtvoll violett oder bla Tropfen des Öles genügt, um diese Färbungen hervorz ebenso oder doch sehr ähnlich verhalten sich die Öle d terocarpus - Balsams (Gurjunbalsams), des Pelargonium (sogenanntes Geraniumöl) und der Pichurimsamen von dra-Arten (Lauraceae), sowie das Myrrhenöl. — Durch ver weingeistiges Eisenchlorid wird Baldrianöl nicht verände Schütteln mit alkalischen Bisulfiten gibt es nur eine kleine einer krystallisirenden Verbindung.

§ 122.

ANISÖL. — OLEUM ANISI.

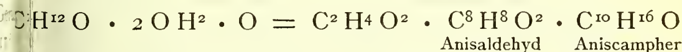
Die Anisfrüchte geben gegen 3 pC Öl, welches ders in Charkow, in Südrussland, in vorzüglicher Sorte nen wird. Es ist farblos, von dem angenehmen Geruc milden süssen Geschmacke des Anis; sp. G. bei 17° = bis $0{,}_{983}$. In niedrigerer Temperatur, meist schon zv 15° und 10°, erstarrt es zu einer harten Krystallmasse, sich bei 17° wieder verflüssigt.

Das beste Anisöl enthält ungefähr 90 Procent $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CHCHCH^3\end{cases}$ begleitet von einem mit Terpenthi meren Öle; letzterem allein kommt Rotationsver mög so dass das Anisöl die Polarisationsebene nur sehr ablenkt. Das Anethol erhält man durch Auffangen der Rectification des Anisöles zwischen 230° und 234° gehenden Antheiles, den man in der Kälte krystallisire zwischen Löschpapier presst und nochmals in derselben behandelt oder durch Umkrystallisiren aus warmem W reinigt; letzterer wird durch Pressen und Schmelzen der K beseitigt. Das Anethol besitzt den Anisgeruch; es schm 20° und siedet bei 231°, sein sp. G. beträgt $1{,}_{014}$ bei 1 längerer Aufbewahrung verflüssigen sich bisweilen die K und bilden sich dann selbst bei — 15° nicht wieder.

geschmolzenes, der Luft ausgesetztes Anethol die Krystal-
nsfähigkeit ein. Mit trockenem Chlorwasserstoffe vereinigt
las Anethol zu der flüssigen, wenig beständigen Verbin-
$C^{10}H^{12}O + HCl$. Wird Anethol in viel Aether gelöst,
Mol. Brom unter guter Abkühlung zugetropft und der
r verjagt, so entsteht ein braunes Öl, das bald in Krystalle
^{12}OBr übergeht, welche aus warmem Aether farblos
iessen. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure
sich das Anisöl und das Anethol prachtvoll roth; letzte-
ird dabei in das gleich zusammengesetzte, nicht leicht
allisirende und in Alcohol wenig lösliche *Anisoïn* ver-
elt. Ausserdem entsteht bei der Vermischung von Anisöl
ncentrirter Schwefelsäure auch eine Sulfonsäure $C^{10}H^{12}SO^4$,
Salze sich mit Eisenchlorid dunkelviolett färben.

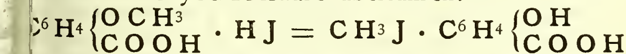
Venn 2 Th. Anethol mit 7 Th. trockenem Chlorzink zu-
engerieben überhitztem Wasserdampfe ausgesetzt werden,
stillirt *Metanetholcampher* über, ungefähr 5 bis 10 pC
Gewichte des Anethols betragend. Von letzterem, dessen
ntische Zusammensetzung der Metanetholcampher noch
t, unterscheidet er sich durch Geruchlosigkeit, durch die
allform und den hohen, bei 132° liegenden Schmelzpunkt.
chwefelsäure liefert er eine in Wasser lösliche Sulfonsäure.

Vird Anethol mit 6 Th. Salpetersäure (1,26 sp. G.) eine
e lang gekocht, so entstehen Essigsäure, Anisaldehyd
Aniscampher:



$$C\,H^{12}O \cdot 2OH^2 \cdot O = C^2H^4O^2 \cdot \underset{\text{Anisaldehyd}}{C^8H^8O^2} \cdot \underset{\text{Aniscampher}}{C^{10}H^{16}O}$$

Anisaldehyd $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CHO\end{cases}$ ist eine bei 248° siedende Flüs-
t, welche im Gegensatze zum Anethol mit Bisulfiten
allisirende Verbindungen bildet; der Aniscampher ist
alls flüssig und siedet bei 193°. Er liefert mit Kalium-
mat und Schwefelsäure sehr leicht *Anissäure* $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\COOH\end{cases}$;
re lässt sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Jod-
l und Paraoxybenzoësäure überführen:



$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\COOH\end{cases} \cdot HJ = CH^3J \cdot C^6H^4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

mgekehrt ist Anissäure aus Paraoxybenzoësäure dargestellt
en.

Die Anissäure wird rein erhalten, indem man sie zunächst
mmoniak bindet, das Ammoniaksalz wiederholt umkrystal-
und mit Salpetersäure zerlegt. Aus heissem Wasser
allisirt die Anissäure in grossen rhombischen Säulen, welche

bei 175° schmelzen und bei 280° sieden; die Säure ist
los, reichlich in kochendem, nicht in kaltem Wasser, l
Weingeist und Aether löslich.

Das Anisaldehyd wird durch Wasserstoff leicht i
alcohol $C^6 H^4 \begin{cases} O\,C\,H^3 \\ C\,H^2\,O\,H \end{cases}$ übergeführt, welcher bei 28°
zende harte Krystalle bildet.

Die Beziehungen des *Safrols* $C^{10} H^{10} O^2$, des pr
krystallisirenden Antheiles des Sassafrasöles, zu dem
$C^{10} H^{12} O$ sind noch nicht aufgeklärt.

Aus heisser, alcoholischer Lösung von Chinin und
krystallisirt die Verbindung $2 (C^{20} H^{24} N^2 O^2) + C^{10} H^{12} O +$
welche auch in Aether löslich ist und ohne Zersetzung
so wie aus Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Wird Anethol mit geschmolzenem Kali längere Zeit
und der wässerige Auszug der Schmelze mit Salzsäure
lisirt, so erhält man Flocken von *Anol*, welche aus
Wasser umkrystallisirt werden. Die bei 93° schme
Krystalle dieses Körpers sind Allylphenol $C^6 H^4 \begin{cases} C^3 H^5 \\ O\,H \end{cases}$

Das Anethol bildet auch den Hauptbestandtheil d
des Sternanis (Früchte von *Illicium anisatum* LOUREIR
Fenchelöles, des Öles von *Artemisia Dracunculus* L. (Es
und dürfte wohl noch weiter in der Natur verbreitet sei
Sternanisöl stimmt so sehr mit demjenigen des Anis
dass es kein bestimmtes Unterscheidungsmittel gibt.

Geschichte. Die Krystallisationsfähigkeit des Aniso
Fenchelöles wurde schon um 1540 von VALERIUS CORD
vorgehoben, welcher vorzüglich ersteres deshalb mit
verglich.

FENCHELÖL. — OLEUM FOENICULI.

Die verschiedenen Sorten der Fenchelfrüchtchen lief
bis 7 pC Öl, welches sich von dem Anisöle hauptsäch
durch unterscheidet, dass es viel reicher an dem Kohlen
stoffe zu sein pflegt, daher auch die Polarisationseben
rechts dreht und erst bei niedrigeren Temperaturen
auskrystallisiren lässt; ausserdem ist auch der Geru
Geschmack des Fenchelöles eigenthümlich. Das in Sü
reich, besonders in Nimes, aus dem süssen oder rö
Fenchel gewonnene Öl wird seines milden, süssen Gesch
wegen besonders geschätzt; es dreht stärker, als die
Sorten, vermuthlich, weil es immer am wenigsten
enthält.

§ 123. NELKENÖL. — OLEUM CARYOPHYLLI.

ie Gewürznelken enthalten bis 20, die Nelkenstiele bis ätherischen Öles, hauptsächlich aus Eugenol und einem ıwasserstoffe bestehend. Eugenol ist auch sonst einiger-ı verbreitet und findet sich z. B. im Nelkenpfeffer, den chen von *Pimenta officinalis* Lindley, den Blättern von *is acris* Berg (Myrcia acris DeC), in der Rinde von *x alba* Murray, in der Nelkencassie (Rinde des *Dicy-n caryophyllatum* Nees, Familie der Lauraceen), in den n der Zimmtbäume und ihren als *Flores Cassiae* ehedem chlichen Blüthenknospen. Auch *Ravensara aromatica* rat (Lauracee) enthält wie es scheint Eugenol.

us den Nelken wird das Öl fabrikmässig nicht nur durch ation gewonnen, sondern auch vermittelst Aether aus-n. Dasselbe besitzt in hohem Grade den Geruch und nden Geschmack der Nelken; es siedet bei ungefähr ınd ist nur frisch rectificirt farblos, sonst bräunlich, von is $1{,}058$ sp. G., ohne Drehungsvermögen, Lakmus nicht d. Es mischt sich mit Weingeist, gibt aber mit Schwefel-stoff ein trübes Gemenge.

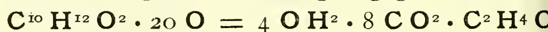
eim Schütteln mit Wasser und vermittelst Wasserstoff tem Eisen oder Eisenoxyd nimmt das Nelkenöl bald Farbe an; nimmt man Weingeist statt des Wassers, so man eine schön violette Lösung, welche jedoch durch r entfärbt wird. Weingeistiges Eisenchlorür färbt das öl nicht, durch Eisenchlorid hingegen wird es grün oder Beim Vermischen mit starkem weingeistigem Ammoniak ıit concentrirter Aetzlauge gibt das Nelkenöl einen Kry-ei. In der abgepressten Mutterlauge findet sich ausser ı eines kreosotartigen Körpers der oben erwähnte, nach ıthinöl riechende Kohlenwasserstoff $C^{15} H^{24}$ von $0{,}918$ spec. welcher mit Chlorwasserstoff nicht zu einer krystallisi-Verbindung zusammentritt. Dieses bei 254° siedende ıt bisweilen in etwas grösserer Menge zu Anfang der ation über und ist als *leichtes Nelkenöl* bekannt; es färbt it weingeistigem Eisenchlorid nicht und dreht die Pola-nsebene schwach nach links. Wenn Nelkenöl mit einer igen Lösung von Ammoniumcarbonat geschüttelt wird, ält man oft geringe Mengen von salicylsaurem Ammonium, s die *Salicylsäure* durch Salzsäure gefällt und nach § 108 ıt werden kann. Den weitaus vorwiegenden Bestandtheil des ıöles bildet aber das *Eugenol* $C^6 H^3 \begin{cases} O\,C\,H^3 \\ O\,H \\ C\,H\,.\,C\,H\,.\,C\,H^3. \end{cases}$

Diese phenolartige, in Wasser und Glycerin unlösli bindung, auch *Nelkensäure* genannt, bleibt zurück, w das Nelkenöl mit starker Aetzlauge der Destillation ur Nachdem der schon erwähnte Kohlenwasserstoff überg ist, setzt man Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu un lirt unter Luftabschluss das Eugenol ab. Es siedet bei ist farblos, färbt sich aber an der Luft bald braun; spe bei 0° = 1,078, bei 18,5° = 1,063. Obschon eben s von saurer Reaction wie das Phenol und gleichfalls die C O O H nicht enthaltend, ist das Eugenol auch im Sta Alkalimetallen krystallisirbare Verbindungen zu liefer Baryumsalz z. B. $\left(C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\O\\C^3H^5\end{cases}\right)^2 Ba$ lässt sich umkr ren, wird aber schon durch die Kohlensäure der Luft Mit Bisulfiten verbindet sich das Eugenol nicht. In scher Lösung einer ammoniakalischen Lösung von Sil zugesetzt, bewirkt das Eugenol Abscheidung eines Silber doch reducirt es nicht alkalisches Kupfertartrat.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert das Euger tieferer Zersetzung etwas Jodmethyl, beim Erhitzen mit zendem Kali Protocatechusäure $C^6H^3(OH)^2COOH$ und r und Zinkstaub etwa 10 pC Methyleugenol $C^6H^2\begin{cases}OCH^3\\OH\\CH^3\\C^3H^5\end{cases}$

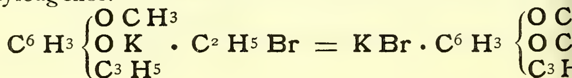
In derselben Art behandelt wie das Phenol zum der Darstellung der Salicylsäure (§ 108) geht das Eu *Eugetinsäure* über: $C^{10}H^{12}O^2 + CO^2 = C^{11}H^{12}O^4$.
säure $C^6H^2\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^3H^5\\COOH\end{cases}$ bildet bei 124° schmelzende, in wenig lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen in C Eugenol zerfallen; ihre Lösung färbt sich mit Eise tief blau.

Durch ein Gemisch von Kaliumchromat und S säure wird das Eugenol sehr heftig angegriffen und ze



$$C^{10}H^{12}O^2 \cdot 20\,O = 4\,OH^2 \cdot 8\,CO^2 \cdot C^2H^4C$$

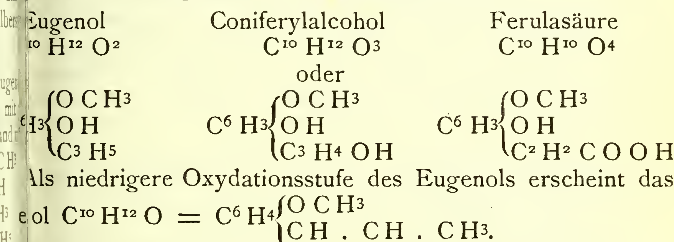
Erhitzt man Eugenolkalium mit Aethylbromür, so Aethyleugenol:



$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OK\\C^3H^5\end{cases} \cdot C^2H^5Br = KBr \cdot C^6H^3\begin{cases}OC\\OC\\C^3H\end{cases}$$

Aethyleugenol riecht angenehmer als Eugenol, siedet bei 4 und zeigt bei $18{,}5^{\circ}$ sp. Gew. $= 1{,}012$; es kann auch in y:allen erhalten werden, welche bei 125° schmelzen und ruthlich eine polymene Form der Verbindung darstellen.

Mit Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix} CH^3.CO \\ CH^3.CO \end{matrix}\right\} O$ gekocht, liefert das gnol in der Kälte krystallisirendes, bei 270° siedendes eugenol, das in schwach saurer Lösung durch Kalium-anganat grossentheils zu Acetvanillinsäure oxydirt wird, le beim Kochen mit schwacher Kalilauge in *Vanillin* eht. Dasselbe wird ausgezogen, wenn man die Flüssigkeit ert und mit Aether schüttelt. Das Nelkenöl wird gegen-g in der That zur Darstellung von Vanillin benutzt. Man letzteres auch durch Oxydation des Coniferylalcohols und aus in weiterhin die in Asa foetida in geringer Menge vor-nende Ferulasäure. Die beiden letzten Verbindungen stellen als Oxydationsproducte des Eugenols dar:



Eugenol	Coniferylalcohol	Ferulasäure
$C^{10}H^{12}O^2$	$C^{10}H^{12}O^3$ oder	$C^{10}H^{10}O^4$
$C^6H^3\begin{cases} OCH^3 \\ OH \\ C^3H^5 \end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases} OCH^3 \\ OH \\ C^3H^4OH \end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases} OCH^3 \\ OH \\ C^2H^2COOH \end{cases}$

Als niedrigere Oxydationsstufe des Eugenols erscheint das eol $C^{10}H^{12}O = C^6H^4\begin{cases} OCH^3 \\ CH.CH.CH^3. \end{cases}$

Prüfung. Zusatz von Terpenthinöl drückt das spec. Gew. elkenöles herunter. Heisses Wasser, welches mit Nelkenöl üttelt wird, darf nach dem Erkalten nicht saure Reaction mit einer Spur Eisenchlorid oder Eisenvitriol versetzt keine ung zeigen; die etwas Eisenvitriol enthaltende Mischung sofort violett, wenn man ein wenig Ammoniak zugibt.

Geschichte. VALERIUS CORDUS hob schon um 1540 das lnöl als eines der im Wasser untersinkenden destillirten ervor; auch JOH. BAPT. PORTA stellte dasselbe gegen Ende leichen Jahrhunderts dar.

§ 124.

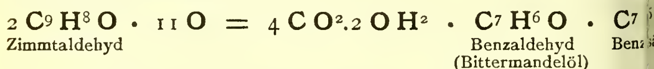
ZIMMTÖL. — OLEUM CINNAMOMI.

ur Gewinnung des feinsten Zimmtöles dienen die bei der ellung des Ceilon-Zimmts an Ort und Stelle abfallenden nstücke, welche gegen 1 pC ätherisches Öl liefern.

Es ist von bräunlicher Farbe, wenn es nicht frisc ficirt vorliegt, von $1{,}_{035}$ spec. Gew. bei 15°, von süss brennend aromatischem Geschmacke und feinem Zimmtg Es siedet bei ungefähr 220°; mit Weingeist befeuchtete muspapier wird durch Zimmtöl geröthet, Eisenchlorid nicht verändert. Die Polarisationsebene erleidet durch keine oder nur eine höchst unbedeutende Drehung.

Das Zimmtöl enthält nur eine sehr geringe Menge Kohlenwasserstoffes, vermuthlich $C^{10}H^{16}$ und besteht gr theils aus *Zimmtaldehyd* $C^6H^5.CH = CH.COH$, aus w an der Luft etwas *Zimmtsäure* $C^6H^5.CH = CH.COO$ steht, die sich aus sehr altem Zimmtöl krystallisi scheidet. Das reine Zimmtaldehyd lässt sich gewinnen man das rohe Öl mit einer gesättigten Auflösung von K bisulfit schüttelt, die sofort auskrystallisirende Verb $(C^9H^8O, KHSO^3)^2 + OH^2$ trocknet, mit kaltem geist von nicht gebundenem Öle (Kohlenwasserstoff) befr aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Je frischer das Z ist, desto leichter erhält man die Krystalle der Bisulfit dung. Dieselben werden unter möglichster Abhaltun Luft mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Alde Kohlensäurestrome abdestillirt und durch Schütteln mi freiem Wasser und etwas Bleihyperoxyd von schwefeliger befreit, hierauf entwässert und bei Luftabschluss rec Das Aldehyd ist etwas schwerer als Wasser, farblos, wir an der Luft durch Oxydation rasch braun.

Mit concentrirter Salpetersäure tritt das Aldehyd zu g farblosen Krystallen C^9H^8O, NO^3H zusammen, welche am besten erhält, wenn frisches Zimmtöl mit 4 Th. Sch kohlenstoff auf 40° erwärmt und mit 1 Th. Salpete $(1{,}_{33}$ spec. Gew.) von derselben Temperatur geschüttelt Beim Erkalten des Schwefelkohlenstoffes schiessen Krystalle der Salpetersäure-Verbindung an; sie ertrager das Umkrystallisiren nicht und zerfallen selbst bei sorgf Aufbewahrung sehr bald, wobei auch Bittermandelöl und zoësäure entstehen:



$$2\,C^9H^8O \cdot 11\,O = 4\,CO^2.2\,OH^2 \cdot C^7H^6O \cdot C^7$$

Zimmtaldehyd — Benzaldehyd (Bittermandelöl) — Ben

Die Umwandlung des Aldehyds in Zimmtsäure wird sehr vorsichtige Erwärmung mit chromsaurem Kalium Schwefelsäure rascher und vollständiger erreicht.

In Wasser ist das Zimmtöl nur wenig löslich; sc man jedoch 500 Th. frisch destillirtes Zimmtwasser bei $0{,}_{25}$ Th. Jod, die mit Hülfe von 8 Th. Jodkalium und

r in Lösung gebracht werden, so scheiden sich metall-nde grüne Krystalle KJ + 3 J + 6 ($C^9 H^8 O$) ab, welche schwefelsäure getrocknet in zugeschmolzener Röhre halt-id und darin bei 30° ohne Zersetzung schmelzen, an der ber rasch zerfliessen und Jod verlieren.

rüfung. Das Aroma des Zimmtöles, welches ihm den verleiht, verträgt kaum eine Verfälschung desselben; urtheilung des Geruches und Geschmackes eignet sich das Zimmtwasser. Das hohe specifische Gewicht und nzliche oder doch fast vollständige Mangel an Drehver- bezeichnen das Zimmtöl hinlänglich; dazu kommt seine chaft, in der Kälte zunächst ohne alle Gasentwickelung oncentrirter Salpetersäure zusammen zu treten; ganz s schwach gelbliches Zimmtöl färbt sich hierbei nicht, aber jedes nicht völlig frische Öl. In weingeistiger r darf das Zimmtöl durch Eisenchlorid oder reducirtes nicht gefärbt werden.

it gesättigter Lösung von Kaliumbisulfit erstarrt es zu en Krystallblättchen der schon erwähnten Verbindung.

CASSIAÖL.

eser Name wird dem ätherischen Öle des chinesischen s, der sogenannten Zimmtcassia, beigelegt. Es stimmt ischer und physicalischer Hinsicht im wesentlichen mit dem s Ceilonzimmts überein, besitzt jedoch bisweilen ein höheres ches Gewicht, bis $1{,}_{066}$, und schwaches Drehungsver- nach rechts. Der Geruch des chinesischen Zimmtöles, s in beträchtlichen Mengen aus China ausgeführt wird, och viel weniger fein als der des ceilonischen.

eschichte. Wie bei Nelkenöl erwähnt, beobachtete schon IUS CORDUS, dass auch das Zimmtöl in Wasser sinke, de in der Mitte des XVI. Jahrhunderts in deutschen ken gehalten. TROMMSDORFF nahm 1780 die Bildung mmtsäure in Zimmtwasser wahr, welche später auch dern im Zimmtöle selbst auskrystallisirt gefunden wurde. & PÉLIGOT bewiesen 1834 die Eigenartigkeit der äure.

§ 126. THYMIANÖL. — OLEUM THYMI.

is Thymiankraut, *Thymus vulgaris* L, gibt bei der tion gegen 1 pC ätherischen Öles von braunrother Farbe,

welches bei der Rectification farblos erhalten wird,
z. B. aus Nimes rothes und weisses Thymianöl in den
gelangt. Afrikanisches Thymianöl oder *Zahateröl*, he
aus Algerien ausgeführte Öl des *Origanum compactum*
HAM; (Zahar oder Satar ist der arabische Name n
aromatischer Labiaten) es enthält kein Thymol.

Im wesentlichen ist das Thymianöl ein Gemeng
schwach links drehenden Kohlenwasserstoffes $C^{10}H^{16}$ *(T*
der bei 165° siedet, mit *Cymen* (§ 112) und Thymol. L
beträgt bisweilen die Hälfte des rohen Öles, meist al
weniger und fehlt häufig in dem käuflichen Thymian
ersteren Falle krystallisirt das Thymol mitunter in de
heraus und lässt sich gewinnen, indem man bei 175° b
das Thymen abdestillirt und den Rückstand nach dem E
auf 60° — 80° mit beinahe gleich viel warmer Natr
von $1{,}_{330}$ spec. Gew. wiederholt durchschüttelt, die M
nach einigen Stunden mit ihrem gleichen Volum heissem
verdünnt, das aufschwimmende Thymen und Cymol
und das Thymol durch Salzsäure aus der Natriumver
frei macht. In flüssigem Zustande leichter als Wasser,
es sich als Ölschicht, welche entweder ohne weitere
Stehen krystallisirt oder doch, wenn man einen Thymol
hineinwirft.

Das abgehobene Gemenge von Thymen und Cym
bei längerer Aufbewahrung an der Luft im Stande sein
Mengen von Thymol an Aetzlauge abzugeben. — S
man rohes Thymianöl mit allmälich zuzusetzender conc
Schwefelsäure, so nimmt diese das Thymol auf; na
dünnung mit Wasser bildet sich eine untere farblose
von Thymolschwefelsäure, auf welcher das nicht ange
stark gefärbte Öl schwimmt. Bei vorsichtigem Eindamp
erstern erhält man Krystalle der Sulfonsäure.

Leichter als aus dem Thymianöl lässt sich Thym
scheiden aus dem in Centralindien in einiger Menge de
Öle der Früchtchen von *Ammi copticum* L (Synonyme
chotis Ajowan DeC und Ptychotis coptica DeC, Caru
wan BENTHAM et HOOKER; Familie der Umbelliferen
Thymol kann zum Theil schon nach der Destillati
Öles mit Wasser abgeschöpft werden, da die Krystalle
anhängende Luft auf Wasser schwimmend erhalten
oder schiesst an, wenn das Öl kühl gestellt wird. Unt
Namen Ajwain-ka-phul, d. h. Blumen der Ajava-Same
die Früchtchen des Ammi dort heissen, ist das so gew
Thymol in Indien als äusserliches Heilmittel längst al
bekannt.

usserdem ist das Stearopten des Öles der nordamerica-
ı Labiate *Monarda punctata L.* als Thymol erkannt
ı. Das Öl von *Thymus Serpyllum L.* (Quendel) gibt an
ıge ebenfalls ein Phenol ab, welches in verdünntem Wein-
durch Eisenchlorid gelblich grün gefärbt wird und mit
felsäure eine Sulfonsäure liefert, deren Kaliumsalz nicht
lisirt. Hiernach scheint dieses Phenol von Thymol ver-
n zu sein.

as Thymol bildet grosse Krystalle des hexagonalen Systems
ɔ28 sp. G., welche bei 44° zu schmelzen beginnen, doch
ssern Mengen sich erst bei 49° bis 51° verflüssigen; ge-
zenes Thymol ist leichter als Wasser. Bei der Tempe-
les Wasserbades verdampft es rasch, siedet jedoch erst
o °. Wie viele derartige Substanzen, bleibt geschmolzenes
l oft sehr lange, selbst in der Kälte flüssig. Es riecht
chmeckt sehr aromatisch, doch nicht scharf, löst sich
n Alcohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, Petroleum-
Schwefelkohlenstoff. 900 Th. Wasser vermögen bei Sied-
Th. Thymol zu lösen; in der Kälte krystallisirt es zum
heraus, so dass in 1200 Wasser kaum noch 1 Th. gelöst
aber demselben einen sehr aromatischen Geschmack ver-
Heisses Glycerin löst viel Thymol auf.

ie alcoholische Lösung des Thymols färbt sich nicht mit
hloridlösung, ist neutral und ohne Rotationsvermögen.
concentrirte Aetzlauge löst das Thymol bei gelinder
nung auf; aus concentrirter Lauge erhebt sich eine Ver-
g des Thymols mit dem Alkali als ölige Schicht. Auch
nmoniak vermag etwas Thymol aufzunehmen.

ım Cymen $C^6 H^4 \begin{cases} C H^3 \\ C^3 H^7 \end{cases}$ (Methylpropylbenzol) steht das

l $C^6 H^3 \begin{cases} O H \\ C H^3 \\ C^3 H^7 \end{cases}$ in derselben Beziehung wie das Phenol

enzol; das Thymol ist das Phenol des Cymens. Diese
tische Beziehung hat Veranlassung gegeben, das Thymol
e thymique") als Antisepticum zu ähnlichen Verwendun-
rzuschlagen, zu denen das Phenol dient. Doch steht
ɔen der hohe Preis des Thymols entgegen. Fügt man
lich zu geschmolzenem Thymol gleich viel concentrirte
felsäure und erhält das Gemisch während einer Stunde
°, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse von
lsulfonsäure, welche rein erhalten wird, indem man sie
ɔpelten Volum warmem Wasser auflöst, dem nicht ange-
en Thymol in der Kälte Zeit gibt, zu krystallisiren, die

untere wässerige Flüssigkeit abgiesst und auf die Hälfte ein
worauf luftbeständige Krystalle einer der verschiedene
retisch möglichen Thymolsulfonsäuren $C^6H^2\left\{\begin{matrix}SO^3H\\OH\\CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.$ -
anschiessen. Von den letzten Spuren anhängender Schwe
kann man sie reinigen, wenn man sie an Blei bindet u
in heissem Wasser lösliche Bleisalz mit Schwefelwas
zerlegt. Die wässerige Lösung der Thymolsulfonsäure fä
mit Eisenchlorid lila, weit schöner ist dieses der Fall
Auflösungen ihrer Salze.

Andere Sulfonsäuren des Thymols entstehen, wen
die Verbindung SO^3HCl (Sulfuryloxychlorid, erhalten
Zusammenbringen von wasserfreiem HCl mit SO^3) a
mol einwirken lässt.

Werden Krystalle der zuerst genannten Thymolsulf
in 7 Th. Wasser gelöst und mit Schwefelsäure und über
gem Braunstein destillirt, so erhält man eine gelbe K
masse von *Thymochinon* $C^6H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\CH^3\\C^3H^7,\end{matrix}\right.$ welches durch R
tion gereinigt, bei 45,5° schmilzt und bei 200° unzersetzt d
sich aber am Lichte allmählich in eine weisse porzellanartig
verwandelt. Das Thymochinon ist isomer mit Eugenol

schwefelige Säure geht es in *Thymohydrochinon* $C^6H^2\{$

über, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt
kann. Der Dimethyläther desselben, $C^6H^2\left\{\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\\CH^3\\C^3H^7,\end{matrix}\right.$ ist ein
bestandtheil des Öles der Wurzeln von Arnica montana

Durch Erhitzen des Thymols mit Schwefelphospho
geht es in Cymen und *Thiothymol* $C^6H^3\left\{\begin{matrix}SH\\CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.$ über. L
ist eine durchaus nicht unangenehm riechende, bei 23
dende Flüssigkeit.

Wenn Thymolnatrium in trockenem Kohlensäuregas
wird, wie bei Salicylsäure (§ 108) angegeben, so entsteh

säure $C^{11}H^{14}O^3 = C^6H^2\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\\OH\\COOH.\end{cases}$ Sie ist wenig löslich

asser, schmilzt bei 120° und sublimirt unverändert. Die rige Lösung wird durch Eisenchlorid allmählich schön das Ammoniumsalz färbt sich sogleich.

Durch Phosphorsäureanhydrid wird das Thymol in Pro- C^3H^6 und in Kresol zerlegt.

Geschichte. Das Thymol aus Thymianöl ist schon 1735 CASPAR NEUMANN als Camphora Thymi beschrieben wor- 1796 wurde es von dem Apotheker BRUNN zu Güstrow e der Monarda didyma L. bemerkt. ARPPE untersuchte 1846 Thymol der Monarda punctata, DOVERI 1847 dasjenige des hianöles; den Namen Thymol erhielt es 1853 von LALLE-, welcher das letztgenannte Öl genauer erforschte. STEN-E wurde 1855, durch STOCKS, mit dem Thymol des anöles bekannt; GERHARDT behauptete um diese Zeit die tät des Stearoptens aus Monarda mit LALLEMAND's Thy-und H. MÜLLER bewies 1869 die Uebereinstimmung des von STENHOUSE und 1856 von HAINES studirten Ajowan-optens mit dem Thymol.

§ 126. KÜMMELÖL. — OLEUM CARVI.

Der Kümmel liefert 3 bis 7 pC dieses Öles, und zwar en die im Norden gewachsenen Früchte reichhaltiger zu als die im Süden. In Leipzig und seiner Umgebung wer-ährlich über 30 000 kg Kümmelöl destillirt.

Es besteht aus ungefähr 30 pC *Carven* $C^{10}H^{16}$ und 65 o pC *Carvol* $C^{10}H^{14}O$. Das Carven riecht schwächer in vollkommen reinem Zustande, der sich nur schwer er-en lässt, wohl gar nicht mehr nach Kümmel. Es besitzt 5° ein sp. G. von $0{,}_{861}$, siedet bei 173° und vereinigt sich rockenem Chlorwasserstoffe zu Krystallen $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$, ie bei $50{,}_5$° schmelzen.

Das Carven lenkt in einer Säule von nur 25 mm Länge Polarisationsebene um $26{,}_8$° nach rechts ab; es ist eine am stärksten drehenden Flüssigkeiten. Ueber Natrium rec-t riecht es weit angenehmer als das rohe Öl. Nachdem Carven abdestillirt ist, geht das erst bei 224° kochende, nach Kümmel riechende Carvol über und wird durch erholte Rectification vollends von Carven befreit. Unter

den oben erwähnten Umständen dreht das Carvol nur ur nach rechts; es besitzt bei 20° ein sp. G. von $0{,}_{953}$. auch das Carvol aus dem rohen Kümmelöle abdestill geht in geringer Menge ein grünlich gefärbtes Öl über, ein bräunliches, welches einen phenolartigen Körper enth sofern es durch weingeistiges Eisenchlorid tief violett g und zum Theil von Aetzlauge aufgenommen wird. Ve man diese alkalische Lösung mit Wasser und übersätt mit Säure, so scheidet sich ein nicht mehr nach Kümme dern mehr nach Phenol riechendes Öl ab.

Werden 8 Th. Carvol, oder auch nur durch Rectif von dem grössten Theile des Carvens befreites Kümmel 2 Th. Weingeist verdünnt und mit Schwefelwasserstoff ge so erstarrt das Gemenge auf Zusatz von 1 Th. concen Ammoniaks grösstentheils zu Krystallnadeln von der Zusa setzung $(C^{10} H^{14} O)^2 S H^2$ oder $C^{20} H^{30} O^2 S$, welche nac Abwaschen und Umkrystallisiren aus Chloroform zulet geruchlose, monoklinische, bis 3 cm lange Prismen e werden können, die bei 215° zu schmelzen beginnen. S in Aether, Alcohol und Schwefelkohlenstoff wenig löslich ist nach dem Zusatze des Ammoniaks nochmaliges Ei von Schwefelwasserstoff erforderlich, um die Krystalle halten; gewöhnlich aber lassen sie sich selbst aus Kümmelöl sofort darstellen. Von concentrirter Schwefe und Salpetersäure wird das Schwefelwasserstoff-Carvo gelber Farbe gelöst und selbst beim Erwärmen nur la angegriffen. Die weingeistige Lösung wird weder durch geistige Bleizuckerlösung noch durch Sublimatlösung Von alcoholischer Natronlauge werden die Krystalle des Sc wasserstoff-Carvols sofort zerlegt, indem Schwefelnatriu Carvol entstehen; letzteres lässt sich durch Wasser absc Von andern ätherischen Ölen sind, mit Ausnahme des K minzöles und Dillöles, Schwefelwasserstoffverbindungen darstellbar; auch das mit Carvol isomere Thymol gibt solche.

Wird Schwefelwasserstoff-Carvol mit Weingeist ze und längere Zeit einem Strome von Schwefelwasserstof gesetzt, so verwandelt es sich besonders bei Gegenwa Ammoniak in eine ölige Masse, welche sich nach de dampfen in kochendem Weingeist und im Wasser un zeigt; sie ist in der Kälte glasartig, schwach gelblich, s bei 78° und besitzt anfangs einen angenehm gewürzhafte an Kümmel erinnernden Geruch, obwohl sie, nach der kommenden Formel: $(C^{10} H^{14} S)^2 S H^2$ oder $C^{20} H^{30} S^3$, nic niger als 26 pC Schwefel enthält. Dieses Schwefelwass

efelcarvol ist nach vollständigem Auskochen mit Weingeist ilos und löslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff, nicht essig; aus der Chloroformlösung wird es durch Weingeist und von Salpetersäure sehr heftig angegriffen.

Vird das Carvol mit etwas Wasserdampf über erhitzten aub getrieben, das Destillat entwässert und über Natrium irt, so wird es in $C^{10}H^{16}$ und $C^{10}H^{14}$ (Cymen) verlt.

ei wiederholter Destillation über glasiger Phosphorsäure gepulvertem Aetzkali oder Aetznatron erleidet das Carvol Aenderung der Zusammensetzung eine Umlagerung. Dieses naltene *Carvacrol*, auch Cymophenol, Oxycymen, Oxy- Camphokreosot genannt, siedet bei 236°, ist sehr stark echend, dickflüssig, schwebt anfangs in Wasser, erst allh sich an dessen Oberfläche erhebend. Mit Carvacrol kte Korkstöpsel knirschen beim Drehen in dem Halse asche nicht wie es bei Carvol der Fall ist. Das Carvacrol und schmeckt sehr scharf, doch nicht anhaltend kreosot- Im Gegensatze zu Carvol ist es ausser Stande, sich mit efelwasserstoff zu verbinden und die Polarisationsebene nken. Ferner wird das Carvacrol in weingeistiger Lösung Kälte durch Eisenchlorid dauernd grün gefärbt. Es ist in Aetzlauge löslich.

arvacrol entsteht auch beim Schmelzen von cymensulfon- Kalium mit Aetzkali, durch Einwirkung von Jod auf ner (§ 134) oder auf das Öl der *Thuja occidentalis*; thlich lässt es sich aus noch andern Ölen eben so ge-.

us der Behandlung von Carvacrol mit Natrium und Kohlen- geht die mit der Thymotinsäure (p. 343) isomere *Carvasäure* hervor, welche bei 134° schmilzt und sich zu chlorid gleich verhält wie die Thymotinsäure.

as Oxycymen (Carvacrol) liefert Sulfonsäuren, welche mit nbichromat oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure ochinon, identisch mit dem aus Thymol (§ 125) dargen, geben.

us Carvacrol lässt sich vermittelst Phosphorsäure - An- Propylengas C^3H^6 gewinnen, mit P^2S^3 sowohl als mit Thiocymol und Cymen. Das Carvol gibt mit P^2S^3 ächlich Cymen, mit P^2S^5 mehr nur Thiocymol $C^{10}H^{13}SH$.

ls Kümmelspreuöl, *Oleum carvi e paleis*, bezeichnet man gen Ende der Destillation unter Zusatz von Terpenthinöl stelltes Öl.

ass Carvol auch in dem Öele der Curcumaknolle vore, hat sich nicht bestätigt, wohl aber enthält das stark

rechts drehende Öl der Dillfrüchte *(Anethum graveole*
ungefähr 30 pC Carvol und vielleicht noch reicher da
das Krauseminzöl.

Vom Kümmelöl ganz verschieden ist dagegen das
römischen Kümmels, *Cuminum Cyminum L.*, aus w
zuerst das *Cymol* $C^{10}H^{14}$ und das Cumin-Aldehyd *(Cu*
$C^6H^4\left\{\begin{matrix}COH\\C^3H^7\end{matrix}\right.$ abgeschieden wurden. Wird letzteres mit
geistigem Kali eine Stunde lang gekocht, so geht es zum
in *Cuminalcohol* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2OH\\C^3H^7\end{matrix}\right.$ über, welcher mit
isomer ist.

Prüfung. Das Kümmelöl ist namentlich in Betr
Siedepunctes zu untersuchen; mitunter wird der Kümme
kurzen Destillation unterworfen, wieder getrocknet und
Handel gebracht. Das in dieser Weise erhaltene Destil
steht nothwendig fast ausschliesslich aus dem niedriger sie
Carven, während der grösste Theil des Carvols in der K
frucht zurückbleibt. Diesem letztern Antheile des Öles
aber der eigenthümliche Kümmelgeruch vorzugsweise zu.

§ 125. KRAUSEMINZÖL. — OLEUM MENTHAE CRIS

Die verschiedenen durch die Cultur krausblätterig
denen Formen der Minzen enthalten, wie es scheint,
dasselbe Öl, welches sich durch eigenthümlichen krautig
ruch und Geschmack und chemisches Verhalten sehr vom
minzöle unterscheidet. Die Krauseminzen geben getr
ungefähr 1 pC Öl, welches aber nirgends in grösserem
stabe dargestellt wird.

Die Farbe des Krauseminzöles pflegt etwas mehr g
oder bräunlich zu sein, als die des Pfefferminzöles. E
enthält ungefähr 30 pC eines Öles, welches wohl, tro
grossen Verschiedenheit im Geruche, mit dem Carvol ü
stimmt; wenigstens liefert das Krauseminzöl eben so gut
dem Kümmelöle erwähnte krystallisirende Schwefelwass
verbindung in sehr reichlicher Menge und die davon
gossene Mutterlauge gibt bei fernerem Durchleiten von Sc
wasserstoff den amorphen Körper $C^{20}H^{30}S^3$. Durch Sa
säure oder gesättigte Lösung von Natriumbisulfit nimm
Krauseminzöl weder die Fluorescenz noch jene Färbung
welche diese Reagentien im Pfefferminzöle hervorrufen
letztere geht dagegen keine Verbindung mit Schwefelwass

Mit Schwefelkohlenstoff mischt sich das Krauseminzöl klar; wird einem solchen Gemisch etwas concentrirte vefelsäure zugetropft, so wird das Öl schön gelb, dann gelb und endlich roth.

Das Krauseminzöl dreht die Polarisationsebene stark links; aus demselben vermittelst Schwefelwasserstoff das Carvol schieden, so zeigt sich die von den Krystallen $C^{20} H^{30} O^{2} S$ gossene Flüssigkeit nach dem Verjagen des Weingeistes ächer links drehend als das rohe Öl. Daraus folgt schon, das Carvol dieses Öles die Polarisationsebene nach links en muss. Diese Thatsache lässt sich erweisen, indem verlst weingeistigen Kalis jene Krystalle leicht zersetzt werden reines Carvol liefern, welches nun, *im Gegensatze zum melcarvol*, links dreht.

Die in America und England unter dem Namen Spearmint baute *Mentha viridis L.*, wahrscheinlich eine Abart von ha silvestris L., liefert ein mit dem deutschen Krauseminzöle einstimmendes Öl.

Mentha rotundifolia L. enthält ein Öl, das völlig den ch der Krauseminze besitzt, sehr stark links dreht, aber hig ist, sich mit Schwefelwasserstoff zu vereinigen. Eben enig liefert das Öl der Mentha aquatica L. eine krystalli- Schwefelwasserstoff-Verbindung.

Geschichte. In der älteren Pharmacie hiess das Krause- öl gewöhnlich Balsamum Menthae.

PFEFFERMINZÖL. — OLEUM MENTHAE PIPERITAE.

Das getrocknete Pfefferminzkraut gibt $^{1}/_{4}$ bis $1^{1}/_{4}$ pC Öl, n Geruch und Geschmack sehr grosse Schwankungen dart, die ohne Zweifel besonders bedingt sind durch die der Pflanze, welche in verschiedenen Culturformen gezogen und durch die grössere oder geringere Sorgfalt bei der vahl des zur Destillation benutzten Materials. Durch Beiung der Stengel und beschädigten Blätter z. B. wird die heit des Öles beeinträchtigt. Mit diesen Unterschieden, hen der so sehr ungleiche Handelswerth der Pfefferminzn entspricht, gehen auch chemische und physicalische chiedenheiten Hand in Hand, über welche genauere Kenntnoch fehlt. So z. B. drehen die Pfefferminzsorten die Polarinsebene nach links, aber in sehr verschiedenem Betrage.

Das Pfefferminzöl wird im grössten Masstabe in Nottawa, Joseph County, im südwestlichen Michigan und in Lyons,

Wayne County, im Staate New-York, destillirt. Vier F
des alljährlich destillirten Pfefferminzöles, welches im g
auf reichlich 50 000 kg zu schätzen ist, dürften aus diese
zirken stammen. 1870 brachte das Haus H. G. HOTCHK
Lyons allein über 25 000 kg auf den Markt. Geringere
gen Pfefferminzöl werden auch in Ohio, in Frankreich, Deu
land, sowie in China gewonnen.

Das Öl ist schwach gelblich oder farblos, mit gleich
Weingeist klar mischbar, aber mit Schwefelkohlenstoff
Lösungen gebend.

Der sehr eigenthümliche Geruch und Geschmack d
Öles zeichnen dasselbe in sehr hohem Grade aus; kein
res Öl erregt auf der Zunge dasselbe Kältegefühl. Es be
aus einem flüssigen, nicht genauer untersuchten Antheile,
cher bei 190° zu sieden beginnt und dem krystallisirt
Menthol oder *Menthacampher* $C^{10}H^{19}OH$, dessen Krystalle
hier und da in der Kälte aus dem rohen Öle oder besser
seinem höher siedenden Antheile ausscheiden.

Menthol ist reichlich enthalten in dem Öle einer ost
schen Mentha, vermuthlich einer Varietät der *Mentha arvens*
welche namentlich in Canton, wie es scheint auch in J
destillirt wird. Dieses *chinesische Pfefferminzöl* ist of
nahezu reines Menthol in trockenen oder von nur wenig
gem Öle durchtränkten Krystallen. Letzteres riecht mehr
Krauseminze, während das reine Menthol feinen Pfeffer
geruch besitzt. Doch zeigt das chinesische Menthol gew
lich einen bittern Nachgeschmack; die feste Sorte ist
mit Magnesiumsulfat, die flüssige mit Alcohol verfälscht
gekommen.

Die Krystalle des Menthols gehören dem hexago
System an, sind optisch unwirksam, drehen jedoch in
geistiger Lösung die Polarisationsebene nach links. Das
thol schmilzt bei 42° und kocht bei 212°; es verhält sich
ein Isoalcohol oder Pseudoalcohol, indem es mit Chlor,
und Jod die Verbindungen $C^{10}H^{19}Cl$, $C^{10}H^{19}J$ und $C^{10}H$
mit den Sauerstoffsäuren Ester liefert, z. B. den Essigmen
ester: $C^{10}H^{19}C^2H^3O^2$. Durch Oxydation entsteht aus
Menthol nicht einfach eine entsprechende Säure $C^{10}H^{18}O$
überhaupt noch unbekannt ist, sondern harzartige Product

Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destillirt,
es linksdrehendes *Menthen* $C^{10}H^{18}$, bei 163° siedend, vo
sonderem, nicht an Minze erinnerndem Geruche. Dasselbe
sich mit Brom zu $C^{10}H^{18}Br^2$ und $C^{10}H^{18}Br^4$ verbinden;
Erhitzen zerfällt das erstere Bromür in $C^{10}H^{16}$ und 2 HBr
zweite in Cymol $C^{10}H^{14}$ und 4 HBr.

Der flüssige Antheil des Pfefferminzöles, vermuthlich der onel $C^{10}H^{18}O$ entsprechend, wird durch sehr geringe Men-e von Salpetersäure, z. B. beim Schütteln eines Tropfens ä e von 1,2 sp. G. mit 70 Tropfen des rohen Öles, in der e bräunlich, dann allmählich grün und zuletzt prachtvoll blau oder blau, mit kupferrothem Schimmer im auffallen-Lichte. In der Wärme treten diese Veränderungen ra-r aber weniger schön ein. In der Kälte gefärbtes Öl ver-die Farbe oft erst nach Wochen und behält sie besonders der Verdünnung mit Alcohol oder Aether sehr lange. Das messen verdünnte, durch Säure gefärbte Öl zeigt, mittelst Spectroscopes geprüft, breite Absorptionsbänder im rothen gelbrothen Theile des Spectrums. Auch das Öl der *Mentha itica* färbt sich mit Salpetersäure langsam, aber sehr stark, doch gänzlich verschieden von Pfefferminzöl.

Viele andere Flüssigkeiten, ausser Salpetersäure, bewirken che oder mehr rothe Färbungen des Pfefferminzöles, z. B. vefelsäure und andere Säuren, Brom, Chloral, Chloralhydrat, nders bei Salzsäuregehalt, gesättigte Lösung von Natrium-fit, aber kein anderes Öl zeigt gleiches Verhalten. Bei chiedenen Pfefferminzölsorten gehen diese Färbungen und rescenzerscheinungen ziemlich weit auseinander, so dass es l möglich ist, durch dieselben eine Sorte von der andern nterscheiden, nicht aber die Reinheit des Öles festzustellen, das Auftreten der Fluorescenz wird z. B. selbst durch ten Zusatz von Terpenthinöl nicht verhindert. Der krystal-bare Antheil des Pfefferminzöles, das Menthol, wird durch angeführten Flüssigkeiten zunächst nicht verändert, auch ere Zeit aufbewahrtes, dickflüssig gewordenes Pfefferminzöl durch die genannten Reagentien nicht mehr gefärbt.

Prüfung. Die brauchbarsten Anhaltspuncte für die Beur-ung des Öles beruhen auf der Vergleichung des Geruches Geschmackes.

Geschichte. Die Pfefferminze wurde 1696 in England auf-nden und in Deutschland nicht vor 1780 bekannt, so dass seit dieser Zeit von dem Öle die Rede sein kann.

§ 129. CAJUPUTÖL. — OLEUM CAJUPUTI.

Die Blätter der *Melaleuca Leucadendron* L, namentlich früher als besondere Art, Melaleuca minor SMITH, unter-edenen Varietät des Baumes, werden auf Celebes und auf kleinen Insel Buru oder Buro, in der Gruppe der Molukken,

auch wohl auf den Philippinen, in einfachster Weise dest
um das ätherische Öl zu gewinnen, welches nach dem dor
Namen des Baumes: Kaju puti (weises Holz) Cajuputöl h

Es ist sehr dünnflüssig, von $0,_{916}$ bis $0,_{926}$ spec. Gew
20°, von schön hellgrüner Farbe, aromatischem bitterli
Geschmacke, der auch an Campher erinnert, mit dessen Ge
derjenige des Cajuputöles nahezu übereinstimmt. Es dreh
Polarisationsebene nach links. Die grüne Farbe rührt
einer nur wenige Tausendstel betragenden Menge Kupfer
welche das Öl bei der Destillation oder Aufbewahrun
kupfernen Gefässen aufnimmt. Es beträgt so wenig, dass
verdünnte Salzsäure, welche man mit dem Öle schüttelt,
selben das Kupfer entzieht, ohne selbst gefärbt zu werden,
ja häufig organische Kupferverbindungen lebhafter gefärbt
als anorganische. In einer Platinschale, in welcher nachhe
kupferhaltige Salzsäure mit Zink in Berührung gebracht
schlägt sich ein schwarzer Flecken nieder, der schon
Reiben Kupferfarbe annimmt. Befeuchtet man den Flecke
etwas Bromwasser, so verschwindet er und wird nach völl
Austrocknen auf dem Wasserbade wieder als schwarzes Ku
bromid sichtbar; eine Spur concentrirter Schwefelsäure,
man dazu fliessen lässt, wirkt zunächst nicht auflösend.

Rascher lässt sich das Kupfer in dem Öle nachwe
wenn man einen Papierstreifen mit einer Lösung von 1
Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) in 100 Th. Wasser tr
nach dem Eintrocknen mit frischer Guaiakholztinctur befeu
wieder trocknet und nun den Streifen mit dem Öle bestr
Die Gegenwart des Kupfers verräth sich durch tief blaue
bung des Papieres.

Es ist wahrscheinlich deshalb Gebrauch geworden,
Cajuputöl grün gefärbt in den Handel zu bringen, weil
anderer dem Cajuputbaume verwandter Myrtaceen eine g
nicht von Kupfer herrührende Farbe besitzen; selbst das
putöl soll ausnahmsweise seine Farbe nicht dem Kupfer
danken.

Für die pharmaceutische Verwendung ist das Oel
Vorschrift einiger Pharmacopöen durch Rectification zu
färben.

Das Cajuputöl mischt sich nicht klar mit Schwefelko
stoff. In der bei Terpenthinöl p. 320 angegebenen Weise
Salpetersäure (oder auch Schwefelsäure) und Weingeist
schichtet, liefert dasselbe langsamer als das Terpenthinöl
stalle von Terpinhydrat.

Mit $^1/_3$ Volum Alcohol verdünntes Cajuputöl gibt
Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoff Krystalle der Ve

$C^{10}H^{16}(HCl)^2$, welche für sich oder mit Kalilauge destillirt üssige Chlorhydrat $C^{10}H^{16}HCl$ liefern; Salpetersäure und wasserstoff führen dasselbe in die krystallisirbare Verng $C^{10}H^{16}Cl^2$ über.

Brom wirkt ziemlich heftig auf das Cajuputöl ein, färbt es tvoll grün und verdickt es. Nach längerer Zeit wird die ung körnig und gibt an Weingeist die in farblosen Kry- anschiessende Verbindung $C^{10}H^{16}Br^4$ ab.

Erwärmt man 5 Th. Cajuputöl auf 50° und trägt 1 Th. llmählich ein, so dass die Temperatur nicht viel höher so erhält man bald einen Krystallbrei, von welchem lüssig gebliebene Öl abgegossen wird. Die grünen alle trocknet man rasch auf einer Thonplatte und löst sie nig warmem Eisessig, worauf beim Erkalten metallglän- Blättchen $(C^{10}H^{16}HJ)^2OH^2$ anschiessen, welche sich nicht einmal in der Mutterlauge selbst aufbewahren . Giesst man Cajuputöl nach und nach zu Schwefelkohlen- welcher Phosphor und Jod in Auflösung enthält, so et sich rother Phosphor ab und die dunkle Flüssigkeit ach wochenlangem Stehen dunkelgrüne metallglänzende der ebenfalls wenig beständigen Jodverbindung $C^{10}H^{16}HJ$, Alcohol und Aether löslich und selbst durch kochende uge nicht zersetzbar sind; in warmem Eisessig lösen sie reichlich und schiessen beim Erkalten in prachtvollen en Prismen an. Eben so eigenthümlich verhält sich das utöl zu Brom; benetzt man die Wände eines Reagir- mit wenig Oel und lässt Bromdampf zutreten, so bildet ogleich eine Bromverbindung in den schönsten Krystallen, e aber sehr rasch wieder verschwinden und eine dunkel- Flüssigkeit liefern. Wird diese nach und nach voll- g mit Bromdampf gesättigt und monatelang hingestellt, so llisiren schwarzgrüne den obigen Jodverbindungen ähn- Blättchen heraus.

Obwohl diese Derivate des Cajuputöles sich auf $C^{10}H^{16}$ en, besteht doch der grösste Theil derselben aus *Caju-* $C^{10}H^{18}O$, einer bei 174° siedenden, links drehenden gkeit, welche sich leicht mit Brom zu $C^{10}H^{18}OBr^2$ ver- . Das Bromcajuputol, mit Wasser erhitzt, liefert leicht n:



$$C^{10}H^{18}OBr^2 = OH^2 \cdot 2HBr \cdot C^{10}H^{14}$$

Auch entsteht letzteres bei der Einwirkung von P^2S^5 auf utol. Mit Phosphorsäureanhydrid wiederholt destillirt ver- elt sich das Cajuputol allmählich in *Cajuputen* $C^{10}H^{16}$, ach Hyacinthen riecht und bei 165° siedet. Schliesslich

entstehen polymere höher siedende dickliche und fluoresc
Oele, *Isocajuputen* und *Paracajuputen*.

Ueber Natrium kann das Cajuputol unverändert re
werden.

Mit dem Cajuputöle stimmen sehr nahe überein di
mehrerer australischer *Eucalyptus*-Arten, z. B. E. er
SMITH, E. linariifolia SM., E. oleosa F. MÜLLER, doch s
rechtsdrehend. Das abweichend riechende Oel des E. gl
enthält auch Cymen.

Geschichte. In Indien vermuthlich seit langem in A
dung, wurde das Cajuputöl 1702 zuerst durch RUMPH
Europa bekannt und gelangte seit 1717 in nordde
Apotheken.

§ 130. CALMUSÖL. — OLEUM CALAMI.

Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus g
man bis $2^3/_5$ pC meist ziemlich dunkel bräunliches Oel, w
die Polarisationsebene stark rechts dreht und sich kl
Weingeist, nicht aber mit Schwefelkohlenstoff mischt.
weingeistiges Eisenchlorid wird es etwas dunkler gefärbt

Bei der Rectification erhält man zwischen 158° und
einen Kohlenwasserstoff, welche über Natrium rectificirt d
sammensetzung $C^{10}H^{16}$ zeigt und sich mit Chlorwassers
Krystallen vereinigt, die bei 63° schmelzen. Auch die
bis etwa 250° siedenden Antheile des Calmusöles sin
gleicher procentischer Zusammensetzung, fast geruchlos, u
sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden, schwer löslich in
geist. Von 250° ab geht blau gefärbtes Oel über, w
durch Rectification über Natrium entfärbt wird.

§ 131. LAVENDELÖL. — OLEUM LAVANDULAE.

Zur Destillation des feinsten Lavendelöles dienen di
then der *Lavandula vera* DC (L. officinalis CHAIX), die b
den Spitzen liefern ein weniger angenehm riechendes u
ganze Pflanze ein sehr geringes Öl; auch zeigen die zuerst
gehenden Antheile jeweilen den vorzüglichsten Wohlg
Lavendelöl wird bei Avignon und Montpellier, auch in P
in einiger Menge von wild wachsenden Pflanzen destill
England gewinnt man von cultivirtem Lavendel ein weita
neres Öl. Die Blüthen geben 1,5 pC. desselben.

as Öl ist farblos oder schwach gelblich, klar mit Weintrübe mit Schwefelkohlenstoff mischbar, links drehend. hält einen bei 200° bis 210° siedenden Kohlenwasser$^{10}H^{16}$ und ein Stearoptèn, das mit dem gewöhnlichen er übereinzukommen scheint; aus spanischem Lavendell sich bisweilen die Hälfte seines Gewichtes an solchem pten abscheiden. Da bei der Destillation des Lavendels ssigsäure und Baldriansäure übergehen, so kommen verh auch Ester derselben in dem Öle vor; wird dasselbe er Destillation neutralisirt, so geht doch wieder Essigiber.

i der Sättigung des Öles mit trockenem Chlorwasserldet sich keine krystallisirte Verbindung; das Öl färbt nkel-rothbraun.

as *Spiköl*, von *Lavandula Spica* DC, ist dem Lavendelöl nnlich, lenkt jedoch die Polarisationsebene nach rechts ıur schwach nach links ab. Durch Oxydation liefert n Campher, welcher mit dem gewöhnlichen Campher ızustimmen scheint.

MACISÖL. — OLEUM MACIDIS.

e Macis gibt 11—17 pC farbloses, schwach rechts drehen- das sich mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff nicht ischt. Es besteht zum grössten Theile aus *Macen* $C^{10}H^{16}$, bei 160° siedet, sich mit Chlorwasserstoff zu Krystal- $H^{16}HCl$ vereinigt, dagegen die dem Terpin entsprechende lung nicht liefert.

r in geringer Menge in dem Öle vorhandene sauertige Antheil ist nicht untersucht.

ıs ätherische Öl der Muscatnuss dreht auch rechts und ebenfalls einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ *(Myristicen)*, bei 165° siedet und mit Chlorwasserstoff keine Krystalle der andere Bestandtheil, *Myristicol* $C^{10}H^{14}O$, liefert leicher Zusammensetzung, wie das Carvol, doch keine elwasserstoffverbindung.

MAJORANÖL. — OLEUM MAJORANAE.

trocknetes Majorankraut gibt ungefähr 1 Procent rechtsles Öl von bräunlicher Farbe, das grösstentheils aus bei 163° siedenden Kohlenwasserstoffe besteht und bei

längerem Stehen in der Kälte ein Stearopten $C^{10}H^{16}O$ krystallisiren lässt, welches kein Drehungsvermögen b soll. Das rohe Öl mischt sich nicht klar mit Schwefelk stoff, wohl aber mit Weingeist.

Mit trockenem Chlorwasserstoff färbt sich das Maj schön dunkel violett, ohne Krystalle zu liefern; mit We und Salpetersäure geschüttelt, nimmt es rothe Farbe an, Terpin (§ 114) zu bilden. Wird zu einem Gemenge vo joranöl mit 10 Th. Schwefelkohlenstoff ein wenig conce Schwefelsäure getropft, so färbt es sich gelblich; mit gesä Lösung von Natriumbisulfit wird es schön gelb.

Das heute noch nicht genauer untersuchte Majoran-St ten ist schon 1686 von CRÜGER bemerkt worden.

§ 132. CAMPHER. — CAMPHORA.

Darstellung. Der gewöhnliche Campher, Japanca oder Laurineencampher, entsteht im Campherbaume, *C momum Camphora* FR. NEES et EBERMAIER (Synonym: phora officinarum C. BAUHIN), vermuthlich durch Oxy des darin den Campher begleitenden Oles $C^{10}H^{16}$. Zum Z der Gewinnung des Camphers wird hauptsächlich die W weniger die oberirdischen Theile des Baumes, klein gesc und auf der Insel Formosa auf den durchlöcherten Deckel mit Lehm beschlagenen Troges gebracht, der aus einem pherbaume selbst gefertigt sein kann. In diesem erhäl Wasser im Sieden, so dass es die Holzschicht durchst und den Campher mitreisst, welcher sich in die zehn g irdenen Töpfe sublimirt, womit das Holz bedeckt ist. Na dieses Geschäft einige Tage betrieben worden, nimmt ma Campher heraus und presst ihn in Fässern oder grossen busröhren, auf deren Grunde sich Wasser und Campher sammelt. Von diesen befreit, doch oft etwas graulich, l lich und meist noch feucht, wird der Campher in Kiste geführt, welche mit Bleiblech ausgelegt sind. Formosa (wan), der südöstlichen Küste Chinas gegenüber, liefert jä 600 000 bis gegen 1 Million kg Campher.

Nicht viel weniger wird in den japanischen Häfen H Nagasaki, Osaka in Doppelröhren aus Bambuhalmen vers Er wird besonders in der Provinz Tosa auf Sikok gewc indem man eine hölzerne Tonne mit den Holzstückche Campherbaumes füllt, fest schliesst und Wasserdämpfe d

welche in einer eisernen Pfanne entwickelt werden, deren öcherter Deckel den Boden der Tonne darstellt. Aus ztern werden die Dämpfe durch ein Bamburohr in einen fliessendes Wasser gekühlten hölzernen Kasten geführt, h der Campher und das Öl verdichten. Der japanische ıer, durch Abgiessen und Pressen vom Campheröle ge- bildet trockene, klare, oft röthliche Körner, welche reiner sind, als derjenige von Formosa.

eide Sorten werden in Europa einer Reinigung unter-, da sie, von Feuchtigkeit abgesehen, 2 bis gegen 10 pC Salz, Schwefel oder Holzsplitter enthalten. Der Roh-er wird zu diesem Zwecke mit etwas Kohle, Sand, Eisen-der Kalk gemischt, aus besondern flachen Kolben, welche m Sandbade stecken, der Sublimation unterworfen, wo-ırch anfangs sehr rasche Erhitzung auf 120° bis 190° das Wasser ausgetrieben und nachher die gleichmässige Anlagerung des Camphers an der obern Wölbung des ır lose verstopften Kolbens dadurch erzielt werden muss, ıan die Temperatur während 24 Stunden auf 204° erhält. ährend des Erkaltens bringt man die Kolben durch Auf-von kalten nassen Tüchern zum Springen und nimmt den erkuchen heraus. In Europa beschäftigen sich nur Fabriken, in London, Paris, Hamburg, Aussig in Böhmen, sem Geschäfte; in Indien wird ein wenig Campher von ornen aus kupfernen Retorten raffinirt und in America n dazu eiserne Retorten in Anwendung gebracht. Der e Campher bildet durchscheinende krystallinische zähe , meist Scheiben von 4 bis 6 kg.

ısammensetzung:

10 C	120	78,94	10	Vol.	C	8,292
16 H	16	10,53	16	„	H	1,108
O	16	10,53	1	„	O	1,106
$C^{10}H^{16}O$	152	100,00	2	„		10,506
			1	„		5,253

igenschaften. Der Campher bildet bei freiwilliger lang- Sublimation glänzende zähe, nicht harte Krystalle des nalen Systems, welche in Eiswasser sehr langsam sinken i 12° ein sp. G. von $0_{,995}$ besitzen. Er lässt sich erst ein pulvern, wenn er mit einer der Flüssigkeiten besprengt velche Campher zu lösen vermögen. Durch hydraulische ı kann er beträchtlich zusammengedrückt werden und pft dann langsamer.

ıf einer reinen Wasseroberfläche zeigen Campherstückchen kreisende Bewegung, welche sogleich aufhört, wenn

sich z. B. ein Tropfen Ol auf dem Wasser ausbreitet. (erst bei 175° schmelzend und bei 204° siedend, verdam Campher doch bei gewöhnlicher Temperatur an offene sehr rasch, womit jene kreisende Bewegung auf Was sammenhängt. Er wird reichlich gelöst von alcoholisch ätherartigen Flüssigkeiten von Estern, ätherischen und Ölen, flüssigen Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlensto essig, bedarf aber von Wasser 1300 Th. zur Lösung concentrirten Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts, die Drehung nimmt aber bei steigender Verd sehr stark ab und ist z. B. bei 15° in dem officinellen Ca geiste (Campher 1, Weingeist von 85 Gew.-Proc. 7, 2 Th.) bei einer Säulenlänge von 100 mm des WIL Polaristrobometers schon auf nur ungefähr 4° abgesch Die Krystalle des Camphers selbst sind doppelt brechen ohne Circularpolarisation. Phenol oder Chloralhydrat in tro Krystallen mit Campher zusammengeschüttelt bewirken Verflüssigung der ganzen Mischung; auch in trockenen säuregase und in Schwefeligsäure-Anhydrid wird der C schon in der Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit, wel der Luft wieder H Cl oder S O² verliert und zu Krystal veränderten Camphers erstarrt. Durch Salzsäure von 1,₀ wird der Campher bei 190° in eine bei — 17° noch bleibende, gegen 193° siedende Modification übergeführt

Derivate des Camphers. Wird zu gepulvertem C in einer Retorte unter Umrühren Brom getropft, bi flüssigung eintritt, so entsteht hauptsächlich *Campherdib* welches beim Stehen der Flüssigkeit in rothen, an de bald zerfallenden Krystallen erhalten werden kann. We die Flüssigkeit sofort im Wasserbade erhitzt wird, so d Bromwasserstoff ab und *Monobromcampher* bleibt als ge Flüssigkeit zurück:



$$C^{10}H^{16}OBr^{2} = HBr \cdot C^{10}H^{15}BrO$$

Campherdibromid — Monobromcampher

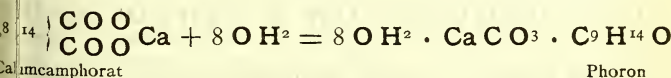
Die Flüssigkeit wird aus der Retorte in Wasser gossen und damit kurze Zeit erwärmt, bis der ausgesch Monobromcampher weiss wird und Brom und Bromwas grossentheils verjagt sind. Ersterer wird gesammelt und Umkrystallisiren aus kochendem Alcohol gereinigt. Er s bei 76° und beginnt ohne Zersetzung bei 274° zu k Monobromcampher riecht etwas verschieden vom Ca sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber re von 75° ab in sehr langen farblosen Nadeln. Er löst

lben Flüssigkeiten wie der Campher, doch viel spärlicher ltem Alcohol. In alcoholischer Lösung mit Natrium-am oder mit salpetersaurem Silber zusammengebracht, ındelt er sich wieder in gewöhnlichen Campher.

Vird Campher mit dem doppelten Gewichte Brom in ge-ssener Röhre erhitzt, so erhält man beim Erkalten oder bei längerem Stehen *Dibromcampher* $C^{10} H^{14} Br^{2} O$, dessen se Krystalle terpenthinartig riechen, in kaltem Alcohol nur löslich sind, bei 114° schmelzen und nicht unter 114° 20° sublimiren.

Erhitzt man Jod längere Zeit mit 5 Th. Campher, destillirt ab, bis das Thermometer 170° zeigt, nimmt den Rück- mit starker Natronlauge auf, so scheidet sich auf Zusatz Salzsäure *Carvacrol (Oxycymol)* $C^{10} H^{14} O$, früher *Campho-ot* genannt, aus, welches mit dem aus Carvol gewonnenen instimmt; es krystallisirt bei — 20° in Nadeln, welche bei ısch schmelzen.

Wenn Campher mit Salpetersäure von $1{,}_{37}$ sp. G. destillirt so schwimmt auf dem Destillat eine ölige Flüssigkeit von Zusammensetzung $(C^{10} H^{16} O)^{2} N^{2} O^{5}$, welche durch Wasser mpher und Salpetersäure zerlegt wird. Giesst man diese igkeit öfter zurück, bis sie sich nicht ferner bildet und bis nach dem Erkalten des Retorteninhaltes kein Campher krystallisirt, wozu sehr langes Erhitzen erforderlich ist, nthält die Flüssigkeit neben mehreren andern kohlenstoff-n Säuren hauptsächlich *Camphersäure* $C^{8} H^{14} \begin{cases} CO\ OH \\ CO\ OH \end{cases}$, e beim Concentriren der Lösung krystallisirt; die Ausbeute gt etwa 50 pC. Nach öfterem Umkrystallisiren aus kochen-Wasser, zuletzt aus Weingeist, ist die Säure geruchlos, saurem, nachher bitterem Geschmacke, Lakmus röthend. öst sich bei 15° in 80, bei 100 in 8 Th. Wasser, reichlich ı Flüssigkeiten, welche Campher zu lösen vermögen; diese sungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Die hersäure-Salze der Alkalimetalle, des Baryums, Strontiums, esiums sind krystallisirbar und in Wasser reichlich löslich, weniger das Calciumsalz. Dieses letztere zerfällt bei der enen Destillation in Carbonat und *Phoron (Camphoron):*



$$H^{14} \begin{cases} COO \\ COO \end{cases} Ca + 8\, OH^{2} = 8\, OH^{2} \cdot CaCO^{3} \cdot C^{9} H^{14} O$$

ımcamphorat Phoron

Das Phoron bildet pfefferminzartig riechende Krystalle, ıe mit Bisulfiten keine Verbindungen eingehen.

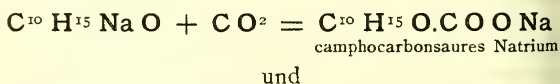
Die Camphersäure schmilzt bei 170° bis 175°, zersetzt

sich aber sehr bald in Wasser und *Camphersäurean*
$C^8H^{14}\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.O$, welches für sich schon bei 130° zu subl
beginnt, bei 217° schmilzt und bei 270° destillirt. Es lö
in kochendem Wasser zunächst unverändert und geht ers
allmählich wieder in Camphersäure über; durch Zusat
Alkalien wird diese Rückbildung sehr rasch vermittelt.

Die von der Camphersäure abgegossene Mutterlauge
nach längerem Stehen *Camphoronsäure* $C^7H^9\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\OH\end{matrix}\right.$ +
auskrystallisiren, welche in Wasser, Weingeist, Aether
löslich ist.

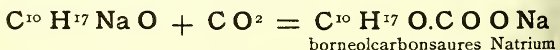
Campholsäure $C^{10}H^{18}O^2$ bildet sich beim Erhitzen
holischer Kalilösung mit Campher, auch durch Einwirkung sc
glühenden Kali-Kalkes auf Campherdampf. Sie ist s
löslich in heissem Wasser, krystallisirt gut aus Alcoho
ist einbasisch.

Wird ein flüssiger, sorgfältig mit Natrium gereinigter K
wasserstoff, z. B. Toluol C^7H^8, mit Campher gesättigt a
erwärmt, so nimmt der letztere allmählich mit Vorsicht
tragenes Natrium auf und verwandelt sich in $C^{10}H^{15}Na$
$C^{10}H^{17}NaO$; erstere Verbindung kann beim Erkalten in
beständigen Krystallen erhalten werden. Das Gemenge
Verbindungen, sofort in einem Kohlensäurestrome auf 10
hitzt, geht über in camphocarbonsaures und borneolcar
saures Natrium:



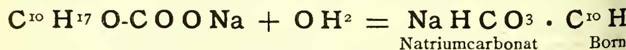
$$C^{10}H^{15}NaO + CO^2 = \underset{\text{camphocarbonsaures Natrium}}{C^{10}H^{15}O.COONa}$$

und



$$C^{10}H^{17}NaO + CO^2 = \underset{\text{borneolcarbonsaures Natrium}}{C^{10}H^{17}O.COONa}$$

Schüttelt man dieses Gemenge mit Wasser, so erhä
eine aufschwimmende Schicht anderer Zersetzungsproduc
unangegriffenen Camphers und aus der unteren wässerig
kalischen Schicht krystallisirt bald *Borneol* heraus:

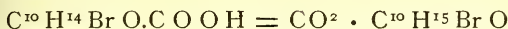


$$C^{10}H^{17}O\text{-}COONa + OH^2 = \underset{\text{Natriumcarbonat}}{NaHCO^3} \cdot \underset{\text{Born}}{C^{10}H}$$

Aus dem Filtrat kann man durch Säuren krystalli
Camphocarbonsäure ausfällen.

Dieselbe schmilzt bei 119° und trennt sich in nur
höherer Temperatur in Campher und Kohlensäure; mit

sie sich leicht verbinden und liefert dann beim Schmelzen bromcampher:



$$C^{10}H^{14}BrO.COOH = CO^2 \cdot C^{10}H^{15}BrO$$

Wenn Campherdämpfe durch ein glühendes, mit Bimstein tes Rohr geleitet werden, sowie auch bei der Destillation Campher mit Schwefelsäure, schmelzendem Chlorzink oder phorsäureanhydrid bildet sich hauptsächlich *Cymen (Cymol)*, es identisch ist mit dem aus ätherischen Ölen darge-n. Bei Anwendung von P^2S^5 wird Thiocymen (Thiocymol) ^{13}SH erzeugt.

§ 134.

Künstliche Darstellung des Camphers.

Das oben erwähnte Borneol wird durch rauchende Salz- in festes $C^{10}H^{17}Cl$ verwandelt, welches bei 145° schmilzt tagelang mit alcoholischem Kali auf 180° erhitzt, in Bor-amphen $C^{10}H^{16}$ und HCl zerfällt. Die Krystalle des Bor-amphens lassen sich vermittelst Chromsäure zu Campher iren. Dieselben Umwandlungen können auch an dem Chlor-t $C^{10}H^{16}HCl$ des Terpenthinöles (§ 114) ausgeführt wer- wenn es mit trockenem stearinsaurem Kalium in geschlos- Röhre auf 200° erhitzt wird, so entsteht festes krystalli-res Terecamphen $C^{10}H^{16}$. Wird dieses stundenlang mit mbichromat und einer zu dessen Zersetzung nicht ganz ichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, so t es Sauerstoff auf und geht in Campher über, welcher jedoch links drehend erweist, wenn man bei dieser Ope-n von links drehendem Terpenthinöl ausgegangen war, und so dreht dann auch die aus diesem Campher zu gewinnende phersäure links.

Andere Campherarten. Flüssige und feste Verbindungen gleicher Zusammensetzung wie der gewöhnliche Campher nen im Pflanzenreiche da und dort vor. Der Hauptsache besteht z. B. das Wermutöl aus flüssigem *Absinthol* $H^{16}O$, ebenso gehört das *Citronellol* aus dem Citronellöl, *Andropogon Nardus* L, das Öl von *Mentha Pulegium* L, ier.

In fester Form scheidet sich $C^{10}H^{16}O$ z. B. ab aus dem von *Chrysanthemum Parthenium* PERSOON und bei der ıng des Zuckers der Krappwurzel. Dieser Campher stimmt ommen überein mit dem gewöhnlichen Campher bis auf Drehungsvermögen, welches ihm in gleichem Grade, aber ntgegengesetztem Sinne, zukommt. Der Campher, welcher aus Cardamomenöl abscheidet, stimmt dagegen mit dem

gewöhnlichen Campher in optischer Hinsicht überein. Stearoptene aus dem Majoranöle, Rosmarinöle und Sal scheinen Gemenge von Campherarten der Formel C^{10} zu sein, welche optisch von einander verschieden sind. I terer Hinsicht ist der Campher der Alantwurzel noch geprüft.

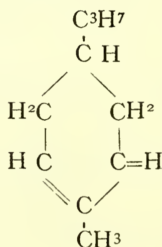
Eine polymere Verbindung derselben Formel, vermu $C^{20} H^{32} O^2$, ist das feste Caryophyllin und wohl auch das Chamillenöl.

Borneol oder *Borneocampher* $C^{10} H^{18} O$, welcher wie erwähnt, künstlich aus gewöhnlichem Campher dargestellt den kann, findet sich im Holze von *Dryobalanops arom* GÄRTNER auf Borneo und Sumatra. Durch Erhitzen mi petersäure geht er in Campher über, welcher in allen hungen identisch ist mit dem gewöhnlichen Campher. E wie das Borneol verhält sich der in geringer Menge b trockenen Destillation des Bernsteins auftretende Ca (§ 99).

Derselbe sowie der Borneocampher lenkt die Polarisa ebene nach rechts ab; in China wird gelegentlich aus der posite *Blumea balsamifera* DC der sogenannte *Ngaï-Ca* $C^{10} H^{18} O$ dargestellt, welcher eben so viel nach links wie das Borneol nach rechts; beide gehören dem reg Krystallsystem an. Durch Salpetersäure wird der Ngaï-Ca in Campher $C^{10} H^{16} O$ umgewandelt, welcher gleichfalls dreht und vermuthlich identisch ist mit dem schon angef Campher aus Krapp und Chrysanthemum Parthenium.

Die beiden Campherarten $C^{10} H^{18} O$ verhalten sic Alcohole zu den Campherarten $C^{10} H^{16} O$, dem gewöhn Campher und seiner linksdrehenden Modification. Jedoch den beiden letztern die Kennzeichen der Aldehyde, so da vielmehr als Ketone aufzufassen sind.

Dem Gesammtverhalten des Camphers wird Rechnu tragen, wenn man ihm folgende Formel gibt:



n Stelle von C O enthält das Borneol die für die secun- Alcohole bezeichnende Gruppe C H O H, welche in der holsäure durch C O O H ersetzt ist. Die zweibasische hersäure besitzt statt C H² und C O zwei Gruppen) H.

eschichte. Der Campher lässt sich nicht weiter zurück gen, als bis in die Mitte des VI. Jahrhunderts unserer chnung, wo er zuerst durch Vermittelung der Araber uropa gelangt zu sein scheint. Anfangs war jedoch nicht ewöhnliche Campher, sondern das Borneol allgemeiner itet, während letzteres jetzt, wenigstens seit dem XVI. Jahr- rt ausschliesslich von den Ostasiaten zu sehr hohen Preisen kauft und nicht nach Europa ausgeführt wird.

EUMANN übertrug 1725 die Bezeichnung Campher auf die m mehrfach wahrgenommenen krystallisirten Absätze aus schen Ölen.

amphersäure ist 1675 von LÉMERY erhalten, doch für her erklärt worden; KOSEGARTEN erkannte 1785 ihre Natur.

XIII. ALCALOIDE.

---

§ 135.

n vielen Pflanzen kommen Verbindungen vor, welche nach es Ammoniaks ohne Wasserbildung mit Sauerstoffsäuren Vasserstoffsäuren zusammentreten und so zum Theil sehr rystallisirende beständige Salze liefern. Mit Recht werden jene Körper als *Alcaloïde* bezeichnet, um so mehr als viele derselben in wässeriger oder weingeistiger Lösung othen Lakmusfarbstoff in blau überführen und die Säuren indig neutralisiren.

'flanzen der allerverschiedensten Familien enthalten Alca- doch sind z. B. in Algen, Flechten, Mosen, Farnen noch getroffen worden, wohl aber in Pilzen. Die grosse Ab- ng der Monocotyledonen hat bis jetzt nur das Veratrin ie mit ihm verwandten Basen aufzuweisen. In der Regel gt die Menge der Alcaloïde nur wenige Procente des be-

treffenden Pflanzentheiles, oft nur Bruchtheile eines Zehnt
stels. Die bezüglichen Angaben bei Chinin (§ 149) u
Morphin (§ 137) stellen wohl die grössten Alcaloïdmeng
Pflanzenreiches vor; indessen handelt es sich bei Morph
um ein Pflanzenorgan.

In den meisten Fällen sind die Alcaloïde in den P
in Form von Salzen abgelagert, von denen einzelne, wi
die Tannate, in Wasser nicht leicht löslich sind. Zur D
lung der Alcaloïde wird daher häufig verdünnte Säure
wendet, bisweilen auch umgekehrt das Alcaloïd durc
abgeschieden und mit Weingeist aufgelöst.

Viele Alcaloïde sind gut krystallisirbar, nur sehr
amorph (Buxin; eine noch nicht genauer gekannte Ba
Chinarinden; Meconidin), die grosse Mehrzahl der in de
vorkommenden, fest, nicht unzersetzt schmelzbar und nich
tig. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und destillirb
nur folgende: Capsicin, *Coniin*, Hygrin (aus Cocablätter
borandin (aus *Pilocarpus pennatifolius* LEM.), Lobeli
pulin, *Nicotin*, Sparteïn (aus *Sarothamnus vulgaris* W
welchen noch das künstlich durch Zersetzung des Pipe
gewinnende Piperidin anzureihen ist.

Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind in allen
loïden enthalten, Sauerstoff in den in fester Form darges
Unter den flüssigen Alcaloïden sind Coniin, Nicotin, Pi
$N C^5 H^{11}$ frei von Sauerstoff. Die eigentlichen, in der
vorkommenden Alcaloïde, auch das Piperidin, nehmen
auf und bilden damit Ammoniumbasen oder Nitrilbasen; C
Narcotin, Piperin, welche auch wohl noch zu den Alc
gezählt zu werden pflegen, nehmen keine Alkyle auf und
auch mit Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren, nur s
Verbindungen ein, dass jene drei ohnehin auch nicht
alkalisch reagirenden Körper nicht als eigentliche Al
gelten können; an der Grenze steht das Berberin.

Die meisten Alcaloïde besitzen sehr bedeutende ph
gische Wirksamkeit.

In geeigneten Lösungen, sei es in freiem Zustande,
in Form von Salzen, vermag die Mehrzahl der Alcalo
Polarisationsebene nach links zu drehen; rechts drehen C
nin, Conchinin, Coniin, Laudanosin. Das in Alcoho
drehende Narcotin dreht in Salzsäure gelöst rechts u
wässerigen Salzsäure-Salze der ebenfalls in Alcohol links d
den Opiumbasen Laudanin und Papaverin drehen nicht.
Wirkung auf polarisirtes Licht sind Atropin (?), Berber

Cryptopin, Emetin, Hydrocotarnin, Narceïn, *Veratrin*, auch Coffeïn und Piperin.

Jnter den festen Alcaloïden sind Brucin und Codeïn in er reichlich löslich, unter gewissen Umständen auch tropin und Veratrin, die übrigen der eigentlichen hier er in Betracht kommenden festen Alcaloïde sind in Wason 17° nur so wenig löslich, dass 1 Th. des Alcaloïdes 1000 Theile Wasser bedarf. Auch zu andern Lösungsn verhalten sich die in der Natur vorkommenden Alcaloïde verschieden, doch sind alle in Alcohol und Chloroform, eisten sogar sehr reichlich löslich.

Jnter den zur Nachweisung der Alcaloïde geeigneten entien gibt es einige, welche sich in sehr ähnlicher Weise len Alcaloïden verhalten. Die Gerbsäure-Verbindungen natürlichen Alcaloïde sind z. B. in kaltem Wasser sehr r löslich und entstehen noch bei grosser Verdünnung in rigen Alcaloïden oder ihren neutralen Salzen auf Zusatz *erbsäure* (im Verhältniss von $32,_2$ g zu 1 Liter in Wasser t). Diese Niederschläge sind im Ueberschusse der Gerb- meistens auch in andern Säuren, sowie in Weingeist und in heissem Wasser leicht löslich.

Nicht minder allgemein ist die Neigung der Alcaloïde, mit Haloïdverbindungen des Quecksilbers schwer lösliche rschläge zu bilden. Manche Alcaloïde werden schon durch csilberbromid und Quecksilberchlorid, in gesättigten wäsn Lösungen gefällt; noch weit reichlicher und zwar meist allinisch, die Salze der Alcaloïde. Zur Darstellung dieser ndungen eignen sich am besten die entsprechenden, in er aufgelösten *Kaliumhydrargyrate*, z. B. die Verbindung)^2 Hg Br^2 in der Concentration, dass im Liter 18 g Hg Br^2 normal) enthalten sind und (K J)^2 Hg J^2 im Verhältniss von Hg J^2 auf den Liter ($^1/_{20}$ normal). Alle hier in Betracht enden Alcaloïde werden durch diese Hydrargyrate gefällt, das Alcaloïd die Stelle des Kaliums einnimmt, doch oft nicht im gleichen Atomverhältnisse. Kaliumjodhydrar- ist schon 1820 von Winckler als allgemeines Reagens lcaloïde eingeführt worden; seither auch entsprechende eljodide des Cadmiums und Wismuts.

Viele Alcaloïde vereinigen sich als Hydrochlorate mit *Pla- orid* zu oft schön krystallisirenden, schwer löslichen Sal- die betreffende Coniinverbindung ist so leicht löslich, dass s wässerigem salzsaurem Coniin nicht niederfällt.

Sehr bemerkenswerth ist auch die grosse Neigung der oïde zur Vereinigung mit *Jod*, *Brom* und *Chlor* nach sehr faltigen Verhältnissen, entweder indem sich diese Elemente

einfach anlagern, oder Wasserstoff verdrängen oder als \
stoffsäuren eintreten. Bromdampf, Jodwasser, Jod in Jo
gelöst, auch wohl Chlorwasser dienen daher ebenfalls z
lung von Alcaloïden.

Durch *Trinitrophenol* (Picrinsäure) $C^6 H^2 (N O^2)^3.O$
den ebenfalls die Salze der meisten Alcaloïde, oft sc
wässerigen Lösungen der freien Basen niedergeschlag
noch selbst bei sehr viel weitergehenden Verdünnnnge
durch *Phosphormolybdänsäure* und *Phosphorwolframs*

§ 136.

Die Constitution der in der Natur vorkommende
Alcaloïde ist noch nicht ermittelt. Die künstlich darst
Basen gehören in zwei Classen, welche man als *Am*
und *Ammoniumbasen* unterscheidet. Unter den erstern
einfachsten:

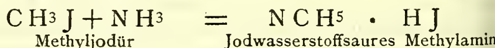
1) Die *primären* oder *Amidbasen*, aufzufassen als
niak, worin ein Austausch von H gegen 1 Alkyl (od
andere Atomgruppe) stattgefunden, oder auch als Kohlen
stoffe, in welche eine Amidgruppe $N H^2$ die Stelle eines \
stoffatoms erhalten hat, z. B.:

vom Ammoniak $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ leitet sich das Methylamin $N\begin{cases}C\\H\\H\end{cases}$

und ebenso lässt es sich zurückführen auf

$C H^3.H$ Sumpfgas nach der Formel $C H^3.N H^2$.

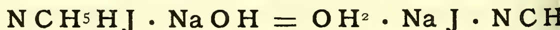
Amidbasen können, obwohl nicht als alleiniges P
erhalten werden durch Einwirkung von Alkylhaloïden, be
Jodüren, auf Ammoniak:



$$C H^3 J + N H^3 = N C H^5 \cdot H J$$

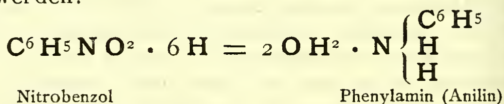
Methyljodür — Jodwasserstoffsaures Methylamin

Letzteres mit Natron destillirt gibt die freie Base:



$$\mathbf{N C H^5 H J \cdot Na O H = O H^2 \cdot Na J \cdot N C H}$$

Nitroverbindungen können durch Wasserstoff zu solche
reducirt werden:

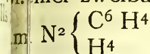


$$C^6 H^5 N O^2 \cdot 6 H = 2 O H^2 \cdot N\begin{cases}C^6 H^5\\H\\H\end{cases}$$

Nitrobenzol — Phenylamin (Anilin)

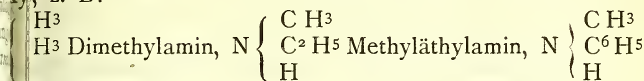
Methylamin und Phenylamin sind *Monaminbasen*; sie
ein Molecül einer einbasischen Säure, im Gegensatze

asen, welche zwei Molecüle einer einbasischen oder ein iner zweibasischen Säure bedürfen, wie z. B. das Phenylen-



$$N^2 \begin{cases} C^6 H^4 \\ H^4 \end{cases}$$

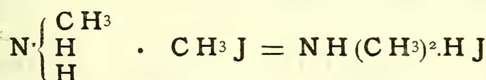
) *Secundäre* oder *Imidbasen* enthalten neben H zwei , z. B:



$$\begin{cases} H^3 \\ H^3 \end{cases} \text{Dimethylamin,} \quad N \begin{cases} C H^3 \\ C^2 H^5 \\ H \end{cases} \text{Methyläthylamin,} \quad N \begin{cases} C H^3 \\ C^6 H^5 \\ H \end{cases}$$

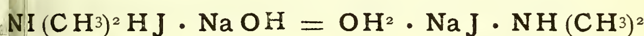
phenylamin,

ie entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodür auf asen und Destillation mit Natron:



$$N \begin{cases} C H^3 \\ H \\ H \end{cases} \cdot C H^3 J = N H (C H^3)^2 . H J$$

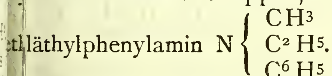
und



$$N H (C H^3)^2 H J \cdot Na O H = O H^2 \cdot Na J \cdot N H (C H^3)^2$$

u den Imidbasen gehört auch das Coniin $N \begin{cases} C^8 H^{14} \\ H \end{cases}$, in- der Kohlenwasserstoff $C^8 H^{14}$ (Conylen) als zweiwerthig int.

) *Tertiäre Basen*, *Nitrilbasen*, enthalten kein ersetzbares erstoffatom, sondern drei durch Stickstoff verbundene oder andere Gruppen, z. B. Trimethylamin $N (C H^3)^3$,



läthylphenylamin $N \begin{cases} C H^3 \\ C^2 H^5. \\ C^6 H^5 \end{cases}$

tatt der drei einwerthigen Gruppen kann auch eine drei- ige allein vorhanden sein, was vermuthlich in manchen ichen Alcaloïden der Fall ist, auch im Pyridin $N . C^5 H^5$.

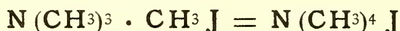
ie tertiären Basen werden aus den secundären in der- Art erhalten, wie diese aus den Amidbasen, z. B. aus $N \begin{cases} C^8 H^{14} \\ H \end{cases}$ lässt sich Methylconiin $N \begin{cases} C^8 H^{14} \\ C H^3 \end{cases}$ darstellen.

as Nicotin ist eine hierher gehörige Diaminbase: $N^2 (C^{10} H^{14})$, $C^{10} H^{14}$ sechswerthig erscheint.

ie künstlich darzustellenden Aminbasen der drei Arten lüchtig und sehr dem Ammoniak ähnlich; ihre Salzsäure- geben mit Platinchlorid Verbindungen, von denen die- n der Nitrilbasen am leichtesten löslich sind. Die Amin- vereinigen sich mit Säuren, ohne dass Wasser gebildet

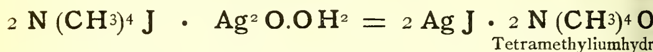
Die zweite Classe künstlicher Basen, die *Ammoniumı* gehen aus der directen Vereinigung tertiärer Basen mit H verbindungen von Alkylen hervor; die zunächst erhaltenen H verbindungen der Ammoniumbasen können aber nicht durc tron zerlegt werden, sondern nur durch Silberoxyd und W wodurch stark ätzende in Wasser lösliche Hydroxylverbind (Hydrate) der Ammoniumbasen entstehen, welche nicht flü sind und sich nicht immer isoliren lassen.

Trimethylamin gibt mit Jodmethyl Tetramethyliun (Tetramethylammoniumjodid):



$$N(CH^3)^3 \cdot CH^3J = N(CH^3)^4J$$

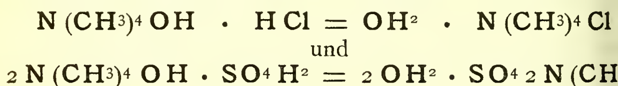
und letzteres mit feuchtem Silberoxyd das entsprec Hydroxyd:



$$2\,N(CH^3)^4J \cdot Ag^2O.OH^2 = 2\,AgJ \cdot 2\,N(CH^3)^4O$$

Tetramethyliumhydr

Dieses vereinigt sich mit Säuren unter Wasserbildung zu Sa

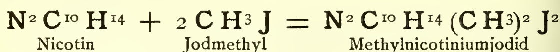


$$N(CH^3)^4OH \cdot HCl = OH^2 \cdot N(CH^3)^4Cl$$

und

$$2\,N(CH^3)^4OH \cdot SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot SO^4\,2\,N(CH$$

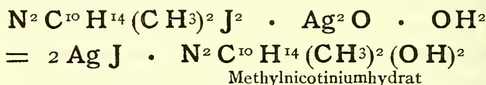
Bei der Behandlung der meisten in der Natur vorkon den Alcaloïde mit Alkylhaloïdverbindungen treten Ammo basen auf, z. B.



$$N^2C^{10}H^{14} + 2\,CH^3J = N^2C^{10}H^{14}(CH^3)^2J^2$$

Nicotin — Jodmethyl — Methylnicotiniumjodid

Aus dem Jodid lässt sich durch feuchtes Silberoxyc Hydroxylbase abscheiden:



$$N^2C^{10}H^{14}(CH^3)^2J^2 \cdot Ag^2O \cdot OH^2$$
$$= 2\,AgJ \cdot N^2C^{10}H^{14}(CH^3)^2(OH)^2$$

Methylnicotiniumhydrat

Diese Base zeigt in ihrer wässerigen Lösung die gı Aehnlichkeit mit Natron, sie ist geruchlos, schlägt aus Thonerde nieder und löst sie im Ueberschusse wieder auf, Kohlensäure an, wird durch Tannin nicht gefällt. Trotz c so sehr ausgeprägten basischen Eigenschaften zerfällt das M nicotiniumhydrat beim Abdampfen der Auflösung.

Aehnlich verhalten sich auch die festen Alcaloïde. Methylstrychniniumhydrat $C^{21}H^{22}(CH^3)N^2O^2.OH$ z. B. kry sirt sehr gut, ist in Wasser leicht löslich; es zeigt übı nicht bedeutende giftige Wirkungen und schmeckt nicht b

a man durch Behandlung der natürlichen festen Alcaloïde ge Ammoniumbasen und nicht erst Aminbasen erhält, anzunehmen, dass viele derselben nach Art der Nitril-zusammengesetzt seien.

§ 137. MORPHIN.

orkommen. Darstellung. Das Morphin, ein niemals er Bestandtheil des Opiums, kommt nur im Mohn vor in ersterem fast immer in reichlicherer Menge vorhan-s alle übrigen Alcaloïde, von denen es begleitet zu sein Nur das in Bengalen, Malwa und China erzeugte Opium, s nicht in den europäischen Handel gelangt, enthält oft Narcotin als Morphin. Das allein officinelle Opium aus sien liefert durchschnittlich, auf trockene Waare bezogen, 15 pC Morphin; höherer Gehalt ist nicht selten, und in ı gewonnenes Opium zeigte schon über 20 pC. Klein-hes mit weniger als 10 pC Morphin ist als gefälscht zu hten. Vom Narcotin abgesehen, welches auf ungefähr ansteigen kann, beträgt der Gehalt des Opiums an jeder en der übrigen 14 darin beobachteten Basen weniger als die Darstellung der letztern ist daher nur da ausführbar, ır grosse Mengen von Mutterlaugen und Rückständen zu stehen.

ıs Morphin ist als Meconsäure-Salz, zum Theil auch wohl at im Opium vorhanden, welche beide in kaltem Wasser und eist reichlich löslich sind. Die muthmasslich dreibasische

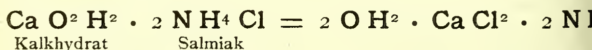
säure $C^4HO\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\\COOH\end{array}\right. = 200$ könnte mit 3 Mol. Morphin

3 $\times$ 285 = 855 verbunden sein; 20 Th. Morphin würden ch erfordern 4,68 Th. Meconsäure. In der That sind aus bis 4 Procent dieser Säure erhalten worden, so dass eine geringere Menge derselben genügen würde, um dem schnittsgehalte guten Opiums an Morphin zu entsprechen. geringer, nämlich nur = 3,44, wäre die zur Sättigung Th. Morphin nöthige Menge SO^4H^2. Das Narcotin en, welchem eigentlich basische Eigenschaften abgehen, freiem Zustande im Opium vorhanden und geht nicht ch in Wasser über.

an gewinnt das Morphin aus dem wässerigen Opium-e, indem man es mit Natriumcarbonat fällt, wobei sich niak entwickelt. Der Niederschlag nimmt nach einigen körnige Beschaffenheit an und kann durch möglichst

vollständige Beseitigung der Mutterlauge und Abwasche wenig kaltem Wasser und etwas verdünntem Weingeist bedeutend gereinigt werden. Das rohe Alcaloïd wird l in Essigsäure gelöst, wovon man nur so wenig zusetzt, die Flüssigkeit kaum Lakmus röthet; dadurch bleibt d ringe Menge Narcotin, welche sich dem Morphin beim konnte, grösstentheils ungelöst. Das essigsaure Morphi durch Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak wieder gefäll schliesslich die Base aus kochendem Weingeist umkryst Bei der Fällung ist ein grosser Ueberschuss von Ammor vermeiden, weil das Morphin dadurch braun wird. Ha nicht genügend entfärbte Lösungen zu verarbeiten, so die ersten, auf Zusatz von nur wenig Ammoniak entstel Niederschläge sehr dunkel aus, die folgenden dagege reiner, so dass sich getheilte Fällung oft sehr vortl erweist.

Eine zweite Methode der Darstellung des Morphins auf seiner Löslichkeit in wässerigen Alkalien. 10 Th. werden dreimal mit je 30 Th. Wasser ausgekocht und ge Die auf 45 Th. eingedampfte Flüssigkeit kocht man mit 3 Th. Kalk gelöscht mit 20 Th. Wasser, presst ab und den Kalk noch zweimal mit je 25 Th. Wasser aus. sämmtlichen Flüssigkeiten werden hierauf colirt, auf 20 T geengt, filtrirt und mit 1 Th. Salmiak aufgekocht, wobe moniak entweicht:



Das Chlorcalcium vermag nicht das Morphin in Auf zu behalten; bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit kryst letzteres bald in braunen Körnern aus und bei weiteren dampfen liefert die Mutterlauge noch mehr davon. Morpin, welches während des Eindampfens der kalkh Flüssigkeit nebst Calciumcarbonat niederfällt, kann dem mit Weingeist entzogen werden. Das Morphin ist durch derholung der Behandlung mit Kalk und zuletzt durc krystallisiren aus heissem Weingeist zu reinigen; volls rein erhält man die Base aus wiederholt umkrystallisirter saurem Morphin.

Bei der Darstellung des Morphins vermittelst Kal gehen weder Narcotin noch Meconsäure mit in Lösun ebenso bleiben grössere Mengen der färbenden Stoffe z welche von reinem Wasser aufgenommen werden.

Bestimmung des Morphins im Opium. 10 g gepul bei 100° vollkommen getrocknetes Opium werden mit

n Bimsteinpulver in eine Röhre gefüllt, welche einerseits :inem Rückflusskühler, anderseits mit einem gewogenen :hen verbunden ist. Aus letzterem treibt man sehr oft rholt Aetherdämpfe durch das Opium und lässt sie nach ter Abkühlung und Verdichtung jeweilen wieder in das hen zurückfliessen. Dadurch wird dem Opium das Narund Wachs entzogen, aber kein Morphin. Es hält schwer, tzten Spuren von Narcotin wegzunehmen; man kann dasbestimmen, indem man der Aetherlösung eine angemessene e Bimsteinpulver zusetzt, den Aether verjagt und den im erbade getrockneten Rückstand wiederholt mit Essigsäure ht. Die Narcotinlösung verliert bei mehrmaligem Aben mit Wasser alle Essigsäure und hinterlässt schliessas Narcotin.

)as mit Aether behandelte Opiumpulver befeuchtet man mit geist, setzt ein Becherglas unter die damit gefüllte Röhre giesst nach und nach Wasser auf, bis die ablaufenden en nach Ammoniakzusatz kaum noch eine Spur von Trüzeigen. In die auf 80 g eingedampfte Flüssigkeit rührt 3 g Kalk, den man mit 15 g Wasser gelöscht hat, auf, filtrirt und setzt 1 g Salmiak zu. Das in der Kälte einigen Tagen auskrystallisirte Morphin wird bei 100° :knet und gewogen und demselben das möglicherweise weiteres Eindampfen der Mutterlauge ferner gewonnene beigefügt.

ede Reinigung, welcher man das so erhaltene Morphin ieht, ist mit Verlust verbunden, so dass die Wahrheit ıen den Zahlen gesucht werden muss, welche sich für Morphin und für gereinigtes ergeben haben. Zum Zwecke einigung löst man z. B. das erstere in möglichst wenig ıure, fällt es wieder mit Ammoniak und krystallisirt es ochendem Weingeist um.

Zusammensetzung:

Bei 120° getrocknet

17 C	204	71,58
19 H	19	6,67
N	14	4,91
3 O	48	16,84
$C^{17}H^{19}NO^3$	285	100,00

In gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknete Krystalle

Morphin	285	94,06
OH^2	18	5,94
	303	100,00

'iperin ist procentisch gleich zusammengesetzt wie das sserte Morphin.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Morphin tritt in kı Prismen des rhombischen Systems auf, welche nicht s linkshemiëdrische Flächen darbieten. Spec. Gew. 1,215. 100° verändern sich die Krystalle nicht, sondern geben bei 120° das Wasser ab, indem sie ihre Durchsichtigkeit lieren. Bei weiterer vorsichtiger Erwärmung schmelzen selben ohne Zersetzung und erstarren nach dem Erkalten stallinisch. Höher als 200° erhitzt, färbt sich das Morphin purn, dann schwarz.

Wässerige Lösung desselben, noch mehr die weingeis schmeckt deutlich bitter und reagirt alkalisch. Die letz sowie auch Auflösungen der Morphinsalze, drehen die Pola tionsebene stark nach links. 1 Th. Morphin löst sich bei 1' 1000 Th., bei 100° in 500 Th. Wasser, ohne beim Erk sofort den Ueberschuss wieder zu verlieren.

Unter höherem Drucke steigert sich das Lösungsverm des Wassers sehr stark; erhitzt man Morphin mit Wass geschlossener Röhre auf 150°, so findet man nach dem kalten die Wandungen mit grossen Krystallen des Alcal besetzt; bei noch weiterer Erhitzung färbt sich die Lö etwa von 170° an, schön roth, indem sich darin ein fein theilter rother Körper zeigt, der in der Ruhe zu Boden s

1 Th. Morphin wird bei 17° aufgenommen von 100 Weingeist (0,832 spec. Gew.), von 36 Th. kochendem Wein und 13 Th. kochendem absolutem Alcohol. Die Lösun kaltem absolutem Alcohol, ungefähr $^1/_{60}$ Morphin enthal wird durch Wasser nicht gefällt. Schüttelt man die wäss Auflösung von Morphinsalzen mit Aether und etwas Soda geht eine geringe Menge der Base in erstern über, krystal aber sehr bald wieder heraus. Von Benzin und Schwefelko stoff wird sie nicht aufgenommen, dagegen von 100 Th. Ch form, mehr noch von Amylalcohol und Essigäther.

117 Th. Ammoniak von 0,970 sp. G. lösen 1 Th. Mor Dasselbe ist reichlicher löslich in fixen Alkalien, aber in diesen Flüssigkeiten verändert sich das Alcaloïd an der sehr rasch und färbt sich braun. Es nimmt dabei allmä Sauerstoff auf, wie es sich überhaupt in Berührung mit v Reagentien als ein oxydationsfähiger, sehr kräftig reducire Körper erweist.

§ 138.

Reactionen des Morphins. Löst man ein Körnchen Fe cyankalium in officineller Eisenchloridlösung und bringt

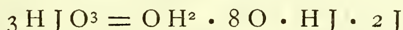
chen der braunen Mischung mit heiss gesättigter, wieder eter wässeriger Morphinlösung in Berührung, so wird au und lässt beim Stehen einen blauen Niederschlag fallen. lcaloïd besitzt ein so kräftiges Reductionsvermögen, dass blicklich Eisenchlorür entsteht und demgemäss Turnbullsblau, $e^2 (C^3 N^3)^4$, gebildet werden muss. Dieser reichliche blaue z tritt selbst dann noch deutlich auf, wenn die heiss ge-e, nach der Abkühlung filtrirte Morphinlösung mit dem ichen Gewichte Wasser verdünnt war, besonders wenn sie nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure in er Wärme stehen lässt.

Iorphin oder Morphinsalze, die man mit Chlorwasser elt, geben eine schwach aber deutlich gelbe Lösung; eben rd heiss gesättigte wässerige Morphinlösung, auf welche iach dem Erkalten etwas Chlorwasser fliessen lässt, sehr ich gelb grünlich; diese Färbung ist unverkennbar, wenn wasser selbst damit verglichen wird. Tropft man Ammoniak ie mit Chlorwasser gemischte Morphinlösung, so nimmt ne deutliche rothe Färbung an, welche bald in braun eht.

Durch Quecksilberbromid und Sublimatlösung wird wässerige hinlösung nicht gefällt (Unterschied von Codeïn), wohl entsteht auf Zusatz von Sublimat zu mässig concentrirten sungen der Morphinsalze ein dichter krystallinischer Nieder-g $C^{17} H^{19} N O^3 H Cl + 2 Hg Cl^2$.

odlösung und Kaliumquecksilberjodid erzeugen Trübung sseriger Morphinlösung.

odsäure, welche man mit wässeriger Morphinlösung elt, wird (vielleicht folgendermassen?) zerlegt:



$$3 H J O^3 = O H^2 \cdot 8 O \cdot H J \cdot 2 J$$

Ein Theil des Alcaloïdes verbindet sich mit dem Jod-rstoff, ein anderer wird oxydirt und gleichzeitig Jod ab-ieden, welches einen Tropfen Schwefelkohlenstoff, den zugibt, violett färbt. Die vom Schwefelkohlenstoffe abge-ne Flüssigkeit nimmt auf Zusatz der geringsten Spur Am-k dunkelbraune Farbe an, wie alle Lösungen, welche rtes Morphin enthalten. Salzsäure verhindert diese Reaction, jedoch durch Zusatz von Natriumacetat unschädlich ge-t werden.

Alle diese Reactionen treten in mässig verdünnten Auf-gen von Morphinsalzen stärker ein, als in der wässerigen ng des freien Alcaloïdes. Dieselben beruhen auf seinen irenden Wirkungen und es versteht sich, dass auch andere

oxydationsfähige Körper sich zu jener Mischung von r
Blutlaugensalz und Eisenchlorid, zu Chlorwasser oder zu
säure ähnlich verhalten; wie das Morphin. Doch ist dies
keinem andern der hier in Betracht kommenden Alc
der Fall.

Festes Morphin und seine Salze, so wie nicht zu seh
dünnte Auflösungen derselben werden durch Salpetersäur
ungefähr $1{,}_{20}$ sp. G. oder etwas mehr anfangs gelb, dann
gefärbt; die Farbe verblasst ziemlich langsam und wird
durch Zinnchlorür, noch durch Schwefelammonium (siehe B
in violett übergeführt. Von concentrirter kalter Schwefe
wird das Morphin ohne Färbung aufgenommen; bei la
Stehen oder sofort beim Erwärmen wird die Flüssigkeit b
lich grün. Zerreibt man ein wenig Morphin oder ein Mo
salz mit concentrirter Schwefelsäure und streut einige Kör
gepulverten Zucker, ungefähr halb so viel als das Mo
betragen hatte, auf das Gemisch, so nimmt es nach
Viertelstunde oder früher zarte Rosafarbe an, welche nur
sam verschwindet. Dieselbe Farbe wird auch, obwohl w
leicht, durch Morphin auf Baumwolle oder einem Streifen F
papier hervorgerufen, welche zuvor mit concentrirter Sch
säure durchfeuchtet waren.

Unter der Mitwirkung concentrirter Schwefelsäure ä
das Morphin höchst auffallendes Reductionsvermögen, z. I
Silberoxyd, Wismutoxydhydrat, die Säuren des Molyb
Titans, Vanads, Wolframs und Zinns. Zerreibt man die b
erstgenannten Oxyde oder Salze derselben mit concen
Schwefelsäure und lässt ein Tröpfchen wässeriger Aufl
eines Morphinsalzes darauf fliessen, so umgibt es sich mit
braunschwarzen Zone, welche man sogar mit Chlorsilbe
Silbernitrat hervorrufen kann. Stellt man Lösungen der
aufgezählten Metallsäuren in heisser concentrirter Schwefel
her und lässt auf die erkalteten Flüssigkeiten Morphinl
fliessen, so treten verschiedene Färbungen ein, welche be
Titansäure und der *Molybdänsäure* so weit gehen, das
noch sehr deutlich erscheinen, wenn auch nur die wäss
Auflösung des Alcaloïdes selbst aufgegossen wird. Titan
bewirkt eine rothbraune, Molybdänsäure eine sehr bezeichnen
fangs violette, dann schön blaue Färbung; mehr violette Töne
den durch Wolframsäure hervorgerufen. Quecksilberoxyd wir
allender Weise durch Morphin unter jenen Umständen nicht red

Jene Reactionen treten zum Theil noch besser ein, wenn
umgekehrt Morphin oder Morphinsalze in concentrirter Schw
säure löst und jene Oxyde oder die Metallsäuren oder
derselben (auch Chromate und Permanganate) auf die Mor

g streut oder ebenfalls Lösungen der Metallsäuren in con-
rter Schwefelsäure hinzutreten lässt. Am schönsten sind
arbenveränderungen, welche Molybdänsäure und Titansäure
eten, auch die Reactionen mit Silbernitrat oder Wismut-
gehen sehr weit. Am empfindlichsten sind Molybdänsäure
besonders Titansäure; die blaue Farbe des Molybdän-
odates $Mo^2O^4H^4$ entwickelt sich (nach violett) in wenigen Mi-
, die durch Titansäure hervorgerufene braunrothe bis violette
intensive Färbung des Sesquititanisulfates $S^3O^{12}Ti^2$ aber
blicklich. Eine Auflösung von Titansäure in concentrirter
efelsäure ist eines der empfindlichsten Reagentien auf
hin. Oxymorphin, Rhusiomorphin, Apomorphin, wirken
so energisch und ähnlich auf Titansäure und die übrigen
aufgeführten Oxyde der Schwermetalle.

Diese farbigen Reactionen des Morphins sind meist Re-
nswirkungen; sie können ausbleiben, wenn das Alcaloïd
noch andern reducirenden Körpern begleitet ist. Ander-
können Erscheinungen, wie die eben als Reactionen des
hins aufgezählten, auch wohl von anderen organischen
norganischen oxydationsfähigen Substanzen hervorgerufen
en. Die gedachten Reactionen sind also im einzelnen
unbedingt beweisend für die Gegenwart des Morphins,
kein Alcaloïd, mit Ausnahme des Codeïns und der Derivate
ben und des Morphins, verhält sich im ganzen auch nur
ernd ähnlich. Vermuthlich ist bei vielen Reactionen des
hins, namentlich in saurer Lösung, die Bildung von
omorphin im Spiele. Dafür spricht wohl die That-
, dass das erstere in alkalischer Lösung gewisse Reduc-
irkungen weit schwächer äussert.

Streut man z. B. Wismutoxydhydrat auf eine Lösung von
hin in wenig concentrirter Natronlauge, so erhält man
nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade einen nur
ich gelblich gefärbten Rückstand. Derselbe wird aber
blicklich geschwärzt, wenn man einen Tropfen concen-
Schwefelsäure auf die erkaltete Masse fliessen lässt.
man Morphin mit Natronlauge und Wismutoxydhydrat im
erbade stehen lässt, so tritt nur langsam Braunfärbung
Die Einwirkung des Morphins auf das Wismutoxyd (auch
eroxyduloxyd) ist bedingt durch die Anwesenheit geringer
en Salpetersäure; vollkommen salpetersäurefreies Wismut-
oder Sulfat gibt unter den erwähnten Umständen nur
graugrünliche Färbung, welche in braunschwarz über-
wenn eine Spur sehr verdünnter Salpetersäure beigefügt
die Reaction gelingt am besten mit dem officinellen
utnitrat.

Morphin, welches in concentrirter Schwefelsäure einer oder länger verweilt oder rasch über der Flamme so we hitzt wird, bis es eben beginnt sich zu röthen, gibt die p voll violette in blau übergehende Färbung mit Molybdän („FRÖHDE'S *Reaction*") nicht mehr, sondern färbt sich Jene veränderte Lösung von Morphin in Schwefelsäure n auf Zusatz von oxydirenden Substanzen vorübergend rothe bis violette oder blaue Farbe an, besonders mit (wasser oder Salpeter; andere Alcaloïde verhalten sich nicl

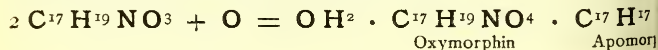
Durch festes Morphin, nicht durch seine wässerige Lö wird aus Auflösungen von Eisenoxydsalzen, welche nicht nur sehr wenig freie Säure enthalten, allmählich Eisenhyd abgeschieden; die von demselben und dem überschüs Morphin abfiltrirte Flüssigkeit ist schön blau und bleibt Tage so; sie enthält Ferrosalz. Morphinsalze färben sie eb wenn sie in fester Form oder in neutralen Lösungen von als $^1/_{200}$ Morphingehalt mit verdünnter Eisenchloridflüss zusammengebracht werden; Eisenalaun wirkt weniger gi und die Reinheit und Empfindlichkeit dieser Reaction überhaupt durch die Gegenwart fremder Substanzen, name auch freier Säuren sehr beeinträchtigt werden. Lässt Morphinlösung auf Filtrirpapier eintrocknen, so nimmt das eine mehr grünliche Färbung an, wenn nachher verdü Eisenchlorid darauf getropft wird.

Diese Reactionen treten nicht ein, wenn man Morphi wässeriger Ferrihydroxydlösung (Ferrum oxydatum dialys § 186) digerirt.

Fast alle Alcaloïde bilden mit Gerbsäure sehr sc lösliche Niederschläge, das Morphintannat aber macht Ausnahme, indem es sich in 600 Theile Wasser von 20° nur die ganz concentrirten Auflösungen neutraler Morphir werden durch Gerbsäure gefällt. Schon eine Auflösung salzsaurem Morphin, welche weniger als $^1/_{35}$ Morphin hält, wird durch Gerbsäure nicht mehr getrübt.

§ 139.

Zersetzungen. Die Einwirkung der Oxydationsr welche bei den obigen Reactionen Anwendung finden, b der Hauptsache nach auf der Bildung von *Oxymorphin* *Apomorphin*, vielleicht in folgender Art:



$$2\,C^{17}H^{19}NO^3 + O = OH^2 \cdot C^{17}H^{19}NO^4 \cdot C^{17}H^{17}$$

Oxymorphin Apomor

Oxymorphin wird in nachstehender Weise erhalten: Die ɔsung von 3 g Morphin in etwas überschüssiger Essigsäure, Vasser auf 150 ccm verdünnt, wird mit Natriumbicarbonat ättigt. Zu der klaren Flüssigkeit gibt man nach und nach aliumpermanganat gelöst in 100 ccm Wasser. Der Nieder-g wird nach einigen Stunden gesammelt und gewaschen, noch feucht mit Wasser übergossen, dem man etwas ıatron zusetzt. Das Filtrat gibt auf Zusatz von verdünnter efelsäure einen Niederschlag von Oxymorphinsulfat, welches enig kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst worauf es sich nach dem Erkalten krystallisirt absetzt. Die ale Lösung des Oxymorphinsulfates nimmt auf Zusatz von chlorid amethystrothe Färbung an. Oxymorphinsulfat wird warmer concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig grüner ndiger Farbe aufgenommen, es entwickelt aber eine schön Färbung, wenn man es mit kalter Schwefelsäure zerreibt einige Körnchen Zucker darauf streut. Aus seinen Salz-gen wird das Oxymorphin durch Aetznatron abgeschieden, durch den geringsten Ueberschuss wieder gelöst; erhitzt diese Flüssigkeit, so trübt sie sich und wird in der Kälte er klar. Eine ammoniakalische Lösung des Oxymorphin ohne weitere Veränderung nach Kurzem ungefärbtes oïd fallen. Mit viel Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gossen, färbt sich das Oxymorphinsulfat im ersten Augen-gar nicht, dann gelb und roth und gibt eine rothgelbe ng.

Das Sulfat erfordert 400 Th. kaltes Wasser zur Lösung; ber weit weniger löslich in verdünnter Schwefelsäure; noch ger löslich ist das Chromat.

Das Oxymorphin stimmt überein mit dem *Pseudomorphin* $I^{19}NO^{4}$, welches in sehr geringer Quantität, bis etwa zu pC im Opium getroffen worden ist.

Dem Oxymorphin gehen die stark narkotischen Wirkungen die Bitterkeit des Morphins ab.

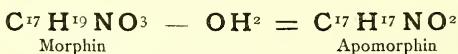
Die bei der Darstellung des Oxymorphins erhaltenen erlaugen färben sich beim Stehen an der Luft gewöhnlich , weil darin auch etwas Apomorphin enthalten zu sein t.

Wenn man 4 Th. Schwefelsäure von ungefähr 1,555 spec. (zu erhalten durch Verdünnung von gewöhnlicher Säure /3 Wasser) im Wasserbade erwärmt und 1 Th. Morphin löst, so gibt nach Kurzem ein Tropfen der Auflösung Zusatz von kaltem Wasser einen weissen Niederschlag, das t einer vom Oxymorphin verschiedenen Base, welches in em Wasser leicht löslich ist, sich aber beim Erkalten nicht

in Krystallen abscheidet, sondern in amorphen Flocken. wiederholter Reinigung durch Abkühlung heiss gesättigte sungen erhält man dieses Sulfat weiss; es schmeckt stark l die durch Alkalien daraus abgeschiedene Base löst sich im Ueberschusse und färbt sich augenblicklich tief dunkelb Diese alkalische Lösung lässt beim Schütteln mit Chlor die Base fallen, trübt sich jedoch nicht beim Kochen wi jenige des Oxymorphins und reducirt sofort alkalisches K tartrat, was bei Morphin nicht der Fall ist. Das Sulfat Base, welche hier *Rhusiomorphin* heissen mag, ist in k Wasser und in verdünnter Schwefelsäure reichlicher löslic Oxymorphinsulfat; die neutrale Sulfatlösung des erstern sich mit Eisenchlorid anfangs violett bis roth, dann l Auch mit Schwefelsäure und Zucker entsteht eine rothe, braune Färbung. Uebergiesst man das Rhusiomorphi Salpetersäure, so färbt es sich augenblicklich roth und eine blutrothe Lösung. Die Auflösung seines Sulfates durch Berührung mit Chlor oder mit Bromdampf ode Zusatz von Kaliumbichromatlösung braunroth; in letzterem entsteht zugleich ein Niederschlag.

Bei der Bereitung des Rhusiomorphins bleibt in der M lauge auch Apomorphin gelöst; setzt man Ammoniak z entsteht eine rothe Lösung, aus welcher auf Zusatz von C form die obige Base krystallinisch ausgeschieden und Ap phin mit schön blauer oder violetter Farbe vom Chlor gelöst wird; man erhält diese Lösung beim Filtriren völlig beim Verdunsten hinterlässt sie eine grüne in Ammonia rother Farbe lösliche Masse.

Die Bildung des *Apomorphins* erfolgt unter Wass spaltung:



$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^{3}} - OH^{2} = \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^{2}}$$

Durch den Einfluss der Schwefelsäure scheint imme wenig Apomorphin gebildet zu werden; besser gelingt durch Salzsäure von ungefähr $1{,}_{123}$ spec. Gew. (25 pC wasserstoff), wenn dieselbe in geschlossener Röhre wä einiger Stunden bei 120° auf Morphin einwirkt.

Aus der verdünnten Flüssigkeit fällt man das Apomo mit überschüssigem Natriumbicarbonat, führt es durch Sch mit Aether oder Chloroform in Lösung über und erhäl derselben durch Schütteln mit ein wenig Salzsäure kry nisches Hydrochlorat, das aus heissem Wasser umkrysta wird. Das Apomorphin wird durch Bicarbonate als amorphe Masse aus seinen Salzlösungen ausgeschieden,

ber an der Luft bald grün und löst sich dann mit blau- Farbe in Alcohol, mit purpurner in Aether und reinem mit blauer oder violetter Farbe in Chloroform. Auch uchte Hydrochlorat färbt sich grün, mit Eisenchlorid stroth, mit Molybdänsäure dunkelgrün. — Die Ausbeute omorphin erreicht nicht erfernt den theoretischen Betrag. nwirkung starker Säuren auf das Morphin beschränkt cht auf Abspaltung nur eines Molecüls Wasser. Es wohl gleichzeitig Zusammenlagerung mehrerer Mol. Mor- att, so dass auch andere, zum Theil theerartige Ver- gen und zwar in grösserer Menge als das Apomorphin t werden. Bei schwächerer Einwirkung der Salzsäure rphin entsteht Rhusiomorphin.

as Apomorphin und seine Salze wirken nicht narkotisch s Morphin, sondern selbst bei hypodermatischer An- ig brechenerregend.

t Wasser auf 180 bis 190° erhitzt, geht das Morphin heil in ein rothbraunes amorphes Pulver über, zum bleibt es in Lösung, welche beim Schütteln mit Chloro- dieses grün färbt. Die anfangs farblose Lösung setzt was Morphin ab, bräunt sich dann an der Luft sehr und gibt beim Verdunsten einen grünlich braunen Rück- welcher nicht mehr die Reactionen des Morphins, aber icht das Verhalten des Apomorphins oder des Rhusio- ns darbietet.

as Morphin ist eine Nitrilbase; in alcoholischer Lösung läthyl auf 100° erhitzt, gibt es Krystalle der dem Jod- ium vergleichbaren Verbindung $C^{17}H^{19}(C^2H^5)NO^3J$. ässerige Lösung liefert durch Digestion mit Silberoxyd lem Eindampfen eine ätzende amorphe braune Masse, norphiniumhydroxyd.

schichte. Schon im XVII. Jahrhundert wurden krystal- Absätze aus Opiumpräparaten unter dem Namen *Ma- um Opii* beobachtet, Boyle scheint sogar durch Kalium- at Morphin gefällt und mit Weingeist wieder aufgelöst en. Derosne in Paris beschäftigte sich seit 1803 mit lisirten Stoffen aus Opium, hauptsächlich wohl Narcotin, seit 1805 Sertürner, Apotheker in Eimbeck (Hanno- Diesem letztern glückte nicht nur die Entdeckung des ns, sondern er erkannte auch seine physiologische Wir- und nannte es demgemäss Morphium. Indem Sertürner 1811, aber nachdrücklicher erst im December 1816 das- ls „eine alkalische, salzfähige, dem Ammoniak sich zu-

nächst anschliessende Grundlage" bezeichnete, führte aller Bestimmtheit den Begriff eines Alcaloïdes in die ein. Das Institut von Frankreich sprach ihm 1831 der TYON'schen Preis von 2000 Fr. zu „pour avoir reco nature alcaline de la morphine et avoir ainsi ouvert u qui a produit de grandes découvertes médicales".

Die Reduction der Jodsäure durch Morphin en SÉRULLAS 1830; KIEFFER fand 1857, dass Ferridcyan in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Morphin in cyankalium übergeht.

§ 140. MORPHINACETAT. — MORPHINUM ACETIC

Darstellung. 3 Th. Morphin, welche mit 15 Th. v Wassers angerieben sind, werden durch Zusatz von 2 T dünnter Essigsäure ($1_{,040}$ sp. G.) in Lösung gebracht und filtrirt. Gewöhnlich krystallisirt das Acetat beim Erkalten sofort heraus; man lässt dann die Lösung in möglichst Schicht freiwillig oder in Temperaturen von 60° bis 70° verdunsten, aber auch unter diesen Umständen schies Salz selten an, sondern bildet meistens eine übersättigte dicke Auflösung, aus welcher zunächst kleine, schön entw rhombische Octaëder von Morphinhydrat krystallisiren. glänzenden Krystalle entstehen selbst wenn die Auflösu Anfang an sauer gehalten wurde; war sie sorgfältig n sirt, so bleibt doch der theilweise Zerfall des Salzes in Morphin und Essigsäure keineswegs aus.

Indem die übersättigte Auflösung des Morphinacetat gewöhnlicher Temperatur zur Syrupsconsistenz eintrockne liert sie allmählich das zum Bestehen des gewöhnlichen tes erforderliche Krystallwasser. Wenn man alsdann den mit ein wenig Wasser verdünnt, so erstarrt er zu Krystallbrei von Acetat, gemengt mit dem schon ausgeschie freien Alcaloïd. Auch kann man die Krystallisation der messen concentrirten Acetatlösung, bevor sie zu wass geworden ist, herbeiführen, indem man einige Körnchen t nen Morphinacetates darauf streut, man unterscheidet sehr die nach kurzer Zeit strahlenförmig anschiessenden Näd des Salzes von den Octaëdern oder Pyramiden des Mo Bisweilen genügt es auch schon, den Syrup umzurühre die Krystallisation hervorzurufen. Das in dieser oder Weise fest gewordene Salz lässt man endlich in einer 60

..igenden Temperatur unter öfterem Auflockern vollstän-
..cknen. Indem man es dabei mit ein wenig sehr ver-
.. Essigsäure besprengt, kann es wohl gelingen, noch
.. ausgeschiedenes freies Alcaloïd wieder in Lösung zu
..n, aber die Neigung des Salzes zur Trennung seiner
..dtheile ist so gross, dass sich demselben, selbst wenn
..er reagirt, immer freies Morphium beimengt.

..us diesen Thatsachen geht hervor, dass ein rasches Ein-
..n der Auflösung des Acetates höchstens im luftverdünn-
.. Raume zweckmässig sein kann; aber selbst da ist der Zer-
..es Salzes nicht ganz zu vermeiden. Anderseits ist aber
..eschleunigung des Eintrocknens geboten, weil besonders
.. Auflösung des Acetates, ja sogar das trockene Salz sich
.. Luft alsbald bräunlich zu färben beginnt, so dass es
..leicht gelingt, dasselbe rein weiss zu erhalten. Bei
..n Eindampfen, auch nur im vollen Dampfbade gibt es
..ssigsäure ab und verwandelt sich wahrscheinlich zum
..in Rhusiomorphin, wenigstens färbt sich ein braun ge-
..nes Morphinacetat mit Schwefelsäure, welcher man eine
..st geringe Spur Salpetersäure beimengt, fast schwarz.

..an kann daher eigentlich behaupten, dass es in Wirk-
.. nicht möglich ist, richtig beschaffenes Morphinacetat
..tellen; dasselbe erscheint deshalb zur Anwendung weniger
..et, als das weit beständigere und leicht krystallisirende
..wasserstoff-Morphin.

..usammensetzung.	$C^{17} H^{19} N O^3$	285	71,5
	$C^2 H^4 O^2$	60	15,0
	$3 O H^2$	54	13,5
$C^2 H^4 O^2, C^{17} H^{19} N O^3 + 3 O H^2$		399	100,0

..igenschaften. Sorgfältig dargestellt ist das Morphinacetat
..n weisses oder doch nur schwach gelbliches, undeutlich krystal-
..isches Pulver, gewöhnlich aber amorph. Möglichst neutral löst
..sich in 12 Theilen Wasser bei 15° und 3 Th. bei 100°;
.. Th. Weingeist von 0,830 sp. G. und 60 Th. Chloroform
..rmögen 1 Th. Acetat aufzulösen; freie Essigsäure erhöht die
..öslichkeit des Salzes.

..urch kochenden Alcohol wird es zersetzt, so dass bei der
..erdünnung mit Wasser Morphin niederfällt.

..n Aether und Benzin löst es sich nicht. Wird die wässe-
..ge Lösung des Salzes im Wasserbade mehrmals zur Trockne
..erdampft, so geht die Essigsäure bei sechsmaliger bis acht-
..maliger Wiederholung des Versuches weg; das zurückbleibende
..Morphin ist aber braun. Längere Zeit aufbewahrte Auflösung
..irbt sich und lässt Morphin fallen.

Bleibt Morphinacetat in dünner Schicht ausgebreit Papier bedeckt in offener Schale ein Jahr lang in eine 12° bis 17° gehaltenen Raume an der Luft liegen, so v es alles Wasser und weiterhin allmählich auch die Essig In 6 Monaten betrug die Abnahme 14 pC, in 11 Monaten Ueber Schwefelsäure erfolgt die Entwässerung in wenigen T dem trockenen Salze fehlt die Neigung, aus der Atmo wieder Wasser aufzunehmen. Die Wasserabgabe erfolgt bei Abschluss von Licht unter oberflächlicher Bräunung. geht tiefer, wenn das Acetat auch nur einen Tag bei verweilt, wobei es rasch 13 bis 14 pC Gewichtsabnahme

Prüfung. In 40 Th. Wasser muss sich das essig Morphin bis auf einen sehr geringen Rückstand auflösen, cher sich als freies Alcaloïd erweisen soll. Die Auf muss neutral oder schwach sauer sein, die Reactionen des phins darbieten und darf weder Salzsäure noch Schwefe enthalten. Das aus derselben durch Aetznatron gefällte M ist im Ueberschusse der Lauge löslich. In neutraler L des Acetates wird bei obiger Concentration durch Gerb kein Niederschlag hervorgerufen, was bei Gegenwart a Alcaloïde, die hier in Frage kommen können, der Fall nur eine gesättigte neutrale Lösung wird durch Gerbsäu fällt, aber ein Tröpfchen Essigsäure oder einer Minera vermag das Tannat wieder aufzulösen.

Vollkommene Neutralität dieses Acetates ist nicht so leicht zu erreichen; gestattet oder verlangt man, da schwach nach Essigsäure rieche, so ist dadurch ein Geh freiem Morphin nicht ausgeschlossen.

§ 140. MORPHINHYDROCHLORAT. — MORPHINU HYDROCHLORICUM.

Dieses Salz wird vermittelst reiner Salzsäure von ung 1,124 in derselben Weise dargestellt wie das Acetat; es kr lisirt in weissen Nadeln, welche erst bei 130° ihr Wasser ständig abgeben.

Zusammensetzung:	Morphin	285,0	75,9
	H Cl	36,5	9,7
	3 O H²	54,0	14,4
	$C^{17}H^{19}NO^3, HCl + 3\,OH^2$	375,5	100,0

Eigenschaften. Das salzsaure Morphin löst sich sehr sam in 20 Th. Wasser von 17° zu einer neutralen Flüssi aus welcher ein grosser Theil des Salzes durch concer

säure abgeschieden werden kann. Bei Siedhitze ist schon gleiche Gewicht Wasser zur Lösung ausreichend. 20 Th. cerin (1,23 spec. Gew.), 40 Th. kalter Weingeist (0,830) oder Th. kochenden Weingeistes vermögen 1 Th. des Salzes zunehmen.

Das *Jodwasserstoffsäure-Salz* $C^{17}H^{19}NO^3HJ + 2OH^2$ in heissem Wasser leicht, in kaltem fast gar nicht löslich krystallisirt besser als das Hydrochlorat.

Das *Sulfat des Morphins* $SO^4H^2(C^{17}H^{19}NO^3)^2 + 5OH^2$ schon in 2 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch Weingeist löslich.

§ 141. CODEÏN.

Codeïn kommt in kleinasiatischem Opium bis zu ungefähr pC vor und ist auch in indischem, persischem und französischem Opium getroffen worden.

Darstellung. A. Eine Methode beruht darauf, dass diese Base bei der Abscheidung des Morphins vermittelst Salmiak der Auflösung in Calciumhydroxyd (p. 368) nicht mit niedert. Wird die vom Morphin abgegossene ammoniakalische Flüssigkeit eingeengt, so krystallisirt neben Salmiak salzsaures Codeïn auch wohl noch etwas salzsaures Morphin und Pseudomorphin heraus. Aus der Lösung dieser Krystalle in heissem Wasser wird durch starke Natronlauge das Codeïn gefällt, getrocknet und aus Aether, zuletzt aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

B. Oder man concentrirt den wässerigen Auszug des Opiums unter Zusatz von Kreide und Chlorcalcium, verdünnt nach dem Aufkochen und Erkalten mit Wasser, filtrirt und dampft zur Krystallisation. Die Krystalle, Hydrochlorate des Codeïns und Morphins, werden durch Pressen und Umkrystallisiren gereinigt, mit Ammoniak das Morphin gefällt und das Codeïn durch Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation gebracht oder vermittelst Aetzlauge gefällt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

C. Eine dritte Darstellungsweise geht daraut aus, das Narcotin und Wachs des getrockneten Opiums vermittelst kochenden Aethers zu beseitigen, in welchen das vermuthlich als Mekonsäuresalz vorhandene Codeïn nicht übergeht. Hierauf wird das Opium mit Wasser geknetet, welchem etwas Soda zugesetzt wird, um Codeïn und Thebaïn nebst dem Morphin aus ihren Salzen abzuschneiden, worauf das Opium wieder getrocknet und mit Aether ausgekocht wird. Derselbe nimmt die

beiden ersten Basen nebst Spuren der übrigen in noch kl
Mengen vorhandenen auf. Der beim Abdampfen bleibende
stand der ätherischen Lösung wird mit verdünnter Sa
aufgenommen und die Flüssigkeit mit Ammoniak über
das Codeïn wird hierbei nicht gefällt, sondern aus dem
wie oben gewonnen.

Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten C

18 C	216		
21 H	21	299	94,32
N	14		
3 O	48		
O H²	18	18	5,68
$C^{18} H^{21} N O^3 + OH^2$	317	317	100,00

In der Temperatur des Wasserbades verliert es seh
das Krystallwasser und schiesst aus Aether oder Sc
kohlenstoff wasserfrei an. Seiner Zusammensetzung und
Verhalten nach ist das Codeïn als Methylmorphin aufzu
$C^{17} H^{18} (C H^3) N O^3$. Es ist ferner isomer mit dem nic
stallisirbaren Alcaloïd der Pareirawurzel *(Chondodendron
tosum* RUIZ et PAVON) und des Buchsbaumes.

Eigenschaften. Das Codeïn kann in sehr ansehn
gut spaltbaren, oft octaëdrischen Krystallen von 1,30 spec
erhalten werden, welche dem rhombischen Systeme ang
Das entwässerte Alcaloïd, welches frei an der Luft
keine Neigung zeigt, Wasser anzuziehen, krystallisirt aus
felkohlenstoff in Formen, welche ebenfalls dem rhom
System angehören, sich aber durch sphenoïdisch-hemië
Ausbildung von den Krystallen des wasserhaltigen
unterscheiden. Die entwässerte Base schmilzt bei 15
erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In Wasser, das in
Sieden erhalten wird, erweicht das Codeïn und zerthe
bald in klare Tropfen, welche zum Theil an der Obe
schwimmen und bei langsamem Erkalten dort zu grosse
stallen erstarren. Die wässerige Lösung schmeckt bitt
agirt stark alkalisch und dreht die Polarisationsebene nac
80 Th. Wasser genügen bei 15° zur Auflösung von 1 Th.
17 Th. bei 100°. Die erstere wird durch verdünnte A
nicht getrübt. Aether, Alcohol und deren Derivate, sow
Amylalcohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen das was
tige krystallisirte Codeïn reichlich, dagegen ist es wenig
in den leicht flüchtigen Ethanen, wie Petroleumäther, L
Benzin. Aus den Lösungen krystallisirt das Alcaloïd sehr
heiss gesättigte wässerige Lösung liefert bei langsam
kühlung gut ausgebildete Octaëder.

wässeriger Codeïnlösung erzeugt Gerbsäure einen im
:husse der letztern löslichen Niederschlag. Das Codeïn
nicht die reducirenden Wirkungen des Morphins, es ruft
äurelösung und in der Mischung von Eisenchlorid und
yankalium keine Veränderungen hervor. Wässerige
ösung wird durch Chlorwasser und nachherigen Zusatz
moniak braun gefärbt; durch Bromdampf werden gelbe
von Bromcodeïn $C^{18}H^{20}BrNO^3$ gefällt und Jodwasser
in der Codeïnlösung gelbe Trübung. Letztere Flüssig-
färbt sich sehr bald, erneuter Zusatz von Jodwasser
wieder Trübung.

n Salpetersäure ($1,_{20}$ sp. Gew.) wird Codeïn mit gelber
aufgenommen. In reiner concentrirter Schwefelsäure
ı das Codeïn ohne Färbung; erst in der Wärme wird
ung grün. Enthält die Säure Spuren von Eisen, so
on in der Kälte eine schön blaue, wenn auch schwache
z ein, die in der Wärme in violett oder roth übergeht.
concentrirter Schwefelsäure gelöstes Codeïn verhält sich
ıassen wie das Morphin, wenn man Zucker, Ammonium-
ıt oder Kaliumbichromat darauf streut. Wismutoxyd
e mehr grüne als schwarze Färbung hervor und auf
ıre, welche durch Morphin augenblicklich unter tief
ıner Färbung reducirt wird, ist Codeïn unter denselben
len von nur sehr geringer Wirkung.

s den neutralen Salzen der Schwermetalle werden durch
ze Codeïnlösung die betreffenden Hydroxyde oder Oxyde
ieden; in Eisenchloridlösung entsteht hierbei keine blaue
z wie durch Morphin. In Sublimatlösung erfolgt auf
von wässeriger Codeïnlösung eine sehr reichliche Fäl-
lie Verbindung lässt sich aus Wasser und Weingeist
isiren; in Lösungen der Codeïnsalze wird hingegen bei
Verdünnung kein Niederschlag durch Sublimat erhalten.
chied vom Morphin.)

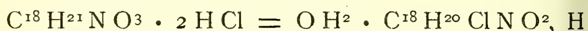
enn gleiche Theile Jod und Codeïn, jedes in möglichst
Alcohol gelöst, zusammengegossen werden, so scheiden
s der Flüssigkeit nach einiger Zeit metallisch glänzende
le von Jodcodeïn $C^{18}H^{21}NO^3HJ^3$ ab.

ägt man fein gepulvertes Codeïn in heisse Salpetersäure
5 spec. Gew. und erwärmt noch eben so lange, bis Am-
in einem Tropfen der Flüssigkeit eine reichliche Fäl-
ervorruft, so fallen nach der Neutralisation mit Am-
gelbe Flitter von *Nitrocodeïn* $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^3$
welches mit Säuren krystallisirbare Salze liefert.

e Salze des Codeïns selbst werden durch Ammoniak
hlensaure Alkalien nicht gefällt, wohl aber wird die

Base durch Kali und Natron in öliger Form ausgesc
löst sich im Ueberschusse nur wenig auf und erstarr
kurzer Zeit. Die Codeïnsalze sind gut krystallisirbar; a
Acetat erhält man leicht in grossen Prismen.

Mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat liefe
Codeïn krystallisirbares salzsaures Chlorcodeïn $C^{18}H^{20}ClN$
mit rauchender Salzsäure gekocht hingegen salzsaures
codid:



$$C^{18}H^{21}NO^{3} \cdot 2HCl = OH^{2} \cdot C^{18}H^{20}ClNO^{2}, H$$

aus dessen Auflösung das Chlorocodid durch Ammoni
fällt werden kann. Unter Druck mit concentrirter Sa
erhitzt, spaltet sich das Codeïn in Chlormethyl und Apom
hydrochlorat:



$$C^{18}H^{21}NO^{3} \cdot 2HCl = OH^{2} \cdot CH^{3}Cl \cdot C^{17}H^{17}NO$$

Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert das
etwas Apomorphin, hauptsächlich aber eine in Ammoni
blauer Farbe übergehende, in Chloroform nicht lösliche
Wirkt ein grosser Ueberschuss von Jodwasserstoff bei
wart von Phosphor, so wird neben Jodmethyl eine ander
wie es scheint wenig beständige Base von der Form
Morphins gebildet: $C^{18}H^{21}NO^{3} \cdot HJ = CH^{3}J \cdot C^{17}H$

Wird Codeïnhydrochlorat mit concentrirter Chlorzink
kurze Zeit auf 180° erhitzt, so entsteht salzsaures *Apo*



$$C^{18}H^{21}NO^{3}, HCl = OH^{2} \cdot C^{18}H^{19}NO^{2}, HC$$

Eisessig oder Essigsäureanhydrid liefern mit Codeïn
Acetylcodeïn:



$$C^{18}H^{21}NO^{3} \cdot C^{2}H^{4}O^{2} = OH^{2} \cdot C^{18}H^{20}(C^{2}H^{3}O)$$

Geschichte. Das Codeïn ist 1832 von P. J. Ro
entdeckt worden; der Name ist abgeleitet von *χώδεια*,
besonders der Mohnkopf.

§ 142. STRYCHNIN.

Das Strychnin ist auf die Familie der Loganiace
schränkt und findet sich bis zu 1 ½ pC in den Samen von S
nos Ignatii BERGIUS (Ignatiusbohnen), welche ausserdem
Brucin enthalten. Strychnin kommt ferner vor in dem
der Rinde, dem Fruchtfleische und in den Samen der S
nos Nux vomica L, immer begleitet von Brucin. Die Samen (
nüsse, Krähenaugen) liefern bis ½ pC Strychnin und bisweilen
soviel Brucin. In andern Strychnosarten scheinen beide Al

ngerer Menge vorhanden zu sein, so dass zur Darstel-
erselben das billigste Material, die Brechnüsse, dient.

arstelluug. Dieselben werden mit heissem Wasser auf-ht, zerquetscht und zum Brei zerrieben oder geraspelt, nit Weingeist ausgekocht, dessen Menge und Stärke so echnen ist, dass auf 100 Th. Brechnüsse 500 Th. Wein-on $0{,}_{952}$ sp. G. (33 Gewichtsprocente Alcohol) kommen. lem Coliren und Pressen wird dieselbe Behandlung noch l wiederholt, der Weingeist der gesammten Flüssigkeit llirt und dieselbe bis zu 100 Th. concentrirt. Man tropft ie Auflösung von 2 Th. Bleizucker oder so viel zu, bis Niederschlag mehr entsteht, filtrirt ab, concentrirt auf eile und mischt Natronlauge bis zu deutlich alkalischer on bei.

ich öfterem Umrühren während einiger Tage sammelt en Absatz, wascht ihn mit wenig Wasser, trocknet und hn mit Weingeist von $0{,}_{864}$ sp. G. (74 Gew.-Proc.) drei-s. Von den vereinigten Auszügen wird der Weingeist llirt, so dass 2 Th. Flüssigkeit übrig bleiben, aus wel-ch das Strychnin alsbald absetzt. Die abzugiessende keit enthält das Brucin; man befreit die Strychninkruste indem man sie mit Weingeist von $0{,}_{952}$ sp. G. auf ein spült und mit demselben nach und nach auswascht, bis trat durch Salpetersäure nicht mehr roth gefärbt wird, man das Strychnin noch aus kochendem Weingeist von). G. umkrystallisirt.

n das *Brucin* aus den weingeistigen Flüssigkeiten zu en, dampft man sie mit 2 Th. Kaliumdioxalat und etwas ohle zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand in der wo möglich bei 0°, mit seinem vierfachen Gewichte ab- Alcohols und wascht ihn auf dem Filtrum mit solchem, selbe farblos abläuft. Das nun auf dem Filtrum geblie-rucinoxalat löst man in warmem Wasser, verjagt den eist vollständig, fügt 1 Th. gebrannte Magnesia bei und einige Tage lang. Dem Niederschlage wird nach dem sen der Flüssigkeit das Brucin vermittelst Weingeist von). G. (87 Gew.-Proc.) entzogen und die Lösung zum sten hingestellt. Das Brucin scheidet sich anfangs in Form aus, krystallisirt aber in kurzer Zeit.

isammensetzung.	21 C	252	$75{,}_{45}$
	22 H	22	$6{,}_{59}$
	2 N	28	$8{,}_{38}$
	2 O	32	$9{,}_{58}$
Strychnin	$C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}$	334	$100{,}_{00}$

Eigenschaften. Das Strychnin krystallisirt aus We in vierseitigen Säulen des rhombischen Systems; es bilde Hydrat und ist in kleinen Mengen bei sehr vorsichtig hitzung unzersetzt schmelzbar, sogar auf sehr geringe I nungen sublimirbar. In Chlorcalciumlösung von $1{,}_{346}$ s sinken luftfreie Strychninkrystalle bei 25° unter. Das S nin löst sich in 2500 Th. kochenden Wassers auf; nach Erkalten auf 20° krystallisiren dünne Blättchen heraus u Auflösung enthält nun noch in 6300 Theilen 1 Th. Stry Sie schmeckt noch bei hundertfacher Verdünnung mit W deutlich bitter. Die gesättigte wässerige Auflösung des S nins reagirt alkalisch und wird reichlich gefällt durch Gerb Bromdampf, Jod in Jodkalium, Jodkalium-Jodquecksilbe trübt durch Jodwasser; Picrinsäure liefert nach kurze Kryställchen. Sublimatlösung, Chlorwasser, Kaliumdichro sung rufen keine Fällung hervor.

Durch wässerige Strychninlösung wird in der Wärn Eisenchlorid Hydrat ausgeschieden, ohne dass eine Fä eintritt.

Am reichlichsten löst sich das Strychnin in Chlorofor bei 15° genügen schon 6 Theile des letztern, um 1 T Base aufzunehmen. 1 Theil wird ferner gelöst von 1 kochendem Weingeist von $0{,}_{833}$ sp. G., erfordert aber Kälte schon 160 Th. desselben; von heissem Terpenthinö es ebenfalls reichlich aufgenommen. In allen andern F ist das Strychnin nur wenig löslich; bei 17° erfordert es bis 170 Th. Benzol, 185 Th. Amylalcohol, 300 Glyceri $1{,}_{24}$ sp. G., 485 Schwefelkohlenstoff, 1250 Aether und ist nur sehr wenig löslich in Petroleumbenzin und Ligroïn.

In alcoholischer Lösung dreht das Strychnin die I sationsebene nach links; sein Drehungsvermögen ist verhä mässig geringer in den Salzen.

Strychnin wird von Salpetersäure ($1{,}_{2}$ sp. G.) mit licher, in der Wärme deutlicherer Farbe gelöst, von conc ter Schwefelsäure in der Kälte ohne alle Färbung; erst Erwärmen tritt gelbbraune Färbung ein. Ebenso verhalte die Strychninsalze, sofern ihre Säure nicht besonders i tracht kommt.

Werden gewisse Verbindungen, die geneigt sind, Sau abzugeben, mit der Lösung des Strychnins in mässig conc ter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so entsteht eine wieder verschwindende blauviolette Färbung; man nimn besten die gewöhnlicheSäure, mit $^1/_5$ Wasser verdünnt, j falls eine Schwefelsäure, von nicht weniger als $1{,}_{64}$ specifi Gewicht. Die Wahl des Oxydationsmittels ist keineswegs g

am zweckmässigsten ist es, Kaliumdichromat anzu-
1.

eibt man Ceroxyduloxyd mit Schwefelsäure an und streut rychnin darauf, so wird die Färbung anfangs mehr blau lett und geht nicht ganz augenblichlich in dauerndes th über.

ird eine nicht allzusehr verdünnte Auflösung von Strych- mit Kaliumdichromat (weniger gut mit neutralem Chro- ersetzt, so fällt fast alles Alcaloïd als krystallinischer schlag von Strychninchromat heraus, welcher, noch etwas in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction am en darbietet. Es gibt kein Mittel, die für Strychnin höchst nende blaue Verbindung abzuscheiden, welche hierbei rgehend auftritt. Auch wenn die Auflösung des Strych- mates auf Papier eingetrocknet auf Schwefelsäure gelegt erschwindet die prachtvolle violette Färbung sehr rasch Unter allen andern Alcaloïden verhält sich nur das ähnlich, welches in dem südamericanischen Pfeilgifte vorkommt. Doch wird ein etwas verdünnter wässeri- uszug dieser Substanz durch Kaliumdichromat nicht mehr Auch bildet das aus concentrirteren Auflösungen zu ende Curarinchromat nnr einen amorphen Niederschlag, r sich in concentrirter Schwefelsäure abweichend vom ninchromat oft mit rein blauer Farbe auflöst.

ismutoxydhydrat, Molybdänsäure, Titansäure werden durch nin unter den bei Morphin angegebenen Umständen nicht ert. So wenig löslich auch das Strychninchromat ist, eugt doch Picrinsäure in seiner wässerigen Auflösung ine Fällung; man bedient sich daher besser dieser Säure, es sich um die Abscheidung geringster Mengen des des handelt. Das picrinsaure Strychnin, etwas abge- n und an der Luft getrocknet, ist gelb, gibt aber mit rirter Schwefelsäure eine *farblose Auflösung*, welche, nigen Körnchen Kaliumdichromat bestreut, die Violett- so gut wie irgend ein anderes Strychninsalz darbietet; t bald in lange dauerndes Gelbroth über. Dieses Ver- erlaubt, die Reaction mit Hülfe des Picrinsäure-Salzes ebiger Zeit anzustellen.

romsaures Strychnin dagegen verliert im Sonnenlichte licklich die schön gelbe Farbe und wird auch im Dun- lmählich braun; allerdings behält es trotzdem noch wäh- niger Zeit die Eigenschaft, mit Schwefelsäure die Violett- zu zeigen, büsst sie aber zuletzt ein. Ausserdem ist omsaure Strychnin in Säuren, z. B. in verdünnter Essig-

säure nicht unbedeutend löslich. Es kann aus heisser säure von $1_{,040}$ sp. G. in sehr schönen rothgelben Oct und Würfeln des regulären Systems erhalten werden, für dieses Alcaloïd einigermassen bezeichnend sind.

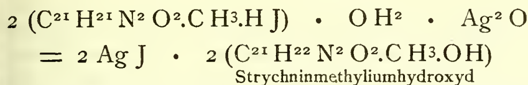
Wird ein Körnchen Strychnin oder Strychninsalz mi säure ($1_{,12}$ spec. Gew.) gekocht, so zeigt sich keine Ve rung; gibt man aber eine Spur Salpeter oder Salpete in die kochende Flüssigkeit, so wird sie gelb, dann bl Verfährt man in umgekehrter Reihenfolge, d. h. setzt n der Lösung des Strychnins in Salpetersäure etwas Chlori Salzsäure, so bleibt die Rothfärbung aus. Aber am sch und mit noch sehr geringen Mengen wird sie erhalten, man Strychninnitrat oder seine Auflösung mit Salzsäur mählich zum Kochen erhitzt. Diese Färbung kann nicht mit derjenigen verwechselt werden, welche Salpetersäur Brucin zeigen. Wird nämlich die durch Salzsäure ger Strychninnitratlösung sehr gelinde in offenem Schälch wärmt, so verblasst sie nicht wie die entsprechende I lösung in gelb, sondern bleibt lange rosenroth oder wird Setzt man nun ein Tröpfchen Zinnchlorür zu, so entste Gegenwart reichlicher Mengen Strychnin ein gelber N schlag, in keinem Falle aber die prachtvoll violette Fä welche durch Brucin unter diesen Umständen hervorg wird.

Wenn kalt gesättigte Lösung von Strychnin in A mit alcoholischer Lösung von gelbem Schwefelammoniun mischt wird, so scheiden sich grosse gelbrothe N $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2 S^6 H^2$ ab, welche auch durch Einleite Schwefelwasserstoff in die weingeistige Strychninlösung er werden können, sich aber in letzterem Falle weniger bes zeigen. Durch Säuren werden dieselben unter Absch öliger, durchdringend riechender Tropfen ($S^6 H^2$?) und B eines Strychninsalzes zersetzt.

Aus den wässerigen Auflösungen der Strychninsalze ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten durch Sch cyankalium und Alcalien, ein grüngelblicher durch Kaliur cyanid, ein weisser amorpher durch Chlorwasser oder dampf. Der letztere löst sich wieder auf, wenn man Amn zusetzt und erwärmt. Ausserdem werden die Strychnins lösungen gefällt durch diejenigen Reagentien, welche i wässerigen Strychninlösung Niederschläge hervorrufen.

Wird gepulvertes Strychnin mit Jodmethyl übergossen, wärmt es sich und geht nach mehrstündiger Einwirkung im W bade in Strychninmethylammoniumjodid $C^{21} H^{21} N^2 O^2.C H$

velches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. man aus demselben durch Digestion mit feuchtem Silberas Jod weg, so erhält man das in Wasser leicht lösit krystallisirende Hydrat des *Strychninmethylammoniumyds* (Strychninmethyliumhydroxyds):



$$2\,(C^{21}H^{21}N^{2}O^{2}.CH^{3}.HJ) + OH^{2} + Ag^{2}O$$
$$= 2\,AgJ + \underset{\text{Strychninmethyliumhydroxyd}}{2\,(C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}.CH^{3}.OH)}$$

tzteres fällt aus manchen Salzen der Schwermetalle Oxyde re Hydrate, aus Alaunlösung die Thonerde.

ocht man Strychninsulfat mit Kaliumnitrit in wässeriger , bis kein Stickgas mehr entweicht und setzt Ammoniak fallen Flocken nieder, welche in kochendem Weingeist nach dem Erkalten gelbe Krystalle von *Oxystrychnin* $N^{2}O^{6}$ und hernach rothe von *Bioxystrychnin* $C^{21}H^{28}N^{2}O^{7}$

STRYCHNINNITRAT. — STRYCHNINUM NITRICUM.

arstellung. Man reibt 7 Th. Strychnin mit 50 Theile Wasser an und fügt nach und nach gegen 5 Th. Salpetervon 1,185 spec. Gew. bei, oder so viel als erforderlich das Strychnin in Lösung zu bringen. Nach dem lang-Erkalten schiessen lange Nadeln des neutralen Nitrates e Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Eindampfen noch avon.

sammensetzung:	Strychnin	334	84,13
	$NO^{3}H$	63	15,87
	$C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}.NO^{3}H$	397	100,00

igenschaften. Das Strychninnitrat ist luftbeständig und sich erst bei Temperaturen über 140°. Zur Auflösung en sind erforderlich 80 Th. Wasser von 17°, 3 Th. bei 8 Th. Weingeist (0,83) bei 17° und 2 bei 75°. 30 Th. enttes Glycerin vermögen 1 Th. Strychninnitrat bei 17° sen. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich.

e wässerige Auflösung desselben zeigt zu Reagentien § 142 angegebene Verhalten; Alkalien erzeugen darin schläge der wasserfreien Base, die sich im Ueberschusse llungsmittels nicht auflösen. Kocht man ein Körnchen ninnitrat, seine Lösung oder einen mit dieser getränkten streifen mit Salzsäure von ungefähr 1,12 spec. Gew., so

färbt sich die Flüssigkeit schön roth. Wenn man dah kochende Salzsäure, welche durch Indigo schwach bla färbt ist, Strychninnitrat einträgt, um die Salpetersäure zuweisen, so tritt nach Zerstörung des Indigos jene blu bald in braun übergehende Farbe auf, sofern man nicht lange kocht.

Wenn man Strychninnitrat mit concentrirter Schwefe übergiesst, schüttelt und eine gesättigte Auflösung von vitriol darauf fliessen lässt, so kommt nicht die dunkle zum Vorschein, welche für Nitrate sonst so sehr bezeic ist. Eine gesättigte Lösung des Strychninnitrats wird a satz von gleich viel concentrirter Schwefelsäure braun, aber, nach der Abkühlung mit Eisenvitriollösung überschi eben so wenig jene schwarze Zone erkennen.

Mischt man Salpetersäure mit concentrirter Sch säure und schiebt in das (durch die Säure an der Wand benetzte) Rohr einen befeuchteten Streifen Jodkalium-S papier, so wird durch die sich nun entwickelnde salpetrige oder Untersalpetersäure Jod frei und man erhält blaue stärke. Führt man jedoch diesen Versuch mit Strychnin aus, so zeigt das Papier keine blauen Flecke. Wohl lassen sich dieselben hervorrufen, wenn man noch ein Stüc Kupferdraht in die Schwefelsäure bringt, welche das Stry nitrat enthält und im Wasserbade erwärmt. Die Salpeter des Strychninnitrates lässt sich vermittelst derselben Jods Reaction nachweisen, wenn man ein Körnchen des tro Salzes in einem Glasrohre erhitzt, in welchem ein fe Streifen Jodkalium-Stärkepapier steckt. Auch mit Hülfe Brucin erhält man die für Salpetersäure bezeichnende färbung, wenn man dasselbe zu der mit Schwefelsäure säuerten Lösung des Strychninnitrats gibt und schwac wärmt.

Die genaueste Prüfung auf Salpetersäure jedoch man durch Zerlegung des Salzes mit Natronlauge; im Fi kann die Salpetersäure in beliebiger Art nachgewiesen we

Auch zur directen Prüfung mit Schwefelsäure und Ka chromat eignet sich das Strychninnitrat nicht gut. Es ist b seine Auflösung mit Picrinsäure zu fällen, wie oben § 14 gegeben, und die characteristische Farbenreaction mit Picrat auszuführen.

Das gut krystallisirbare Strychninsulfat $SO^4H^2(C^{21}H^{22}N$ $+ 7OH^2$ ist weit reichlicher löslich als das Nitrat; in Lö trennt es sich leicht in freie Base und saures Salz. Das St ninacetat krystallisirt sehr leicht, verliert aber bei wiederh Abdampfen der wässerigen Lösung die meiste Essigsäure.

eschichte. Das Strychnin wurde zuerst 1818 von PELLETIER AVENTOU aus den Ignatiussamen, dann aus den Stychnos- (Nux vomica) und der sogenannten falschen Angostura- (von *Strychnos Nux vomica*), so wie auch aus dem chen Pfeilgifte von *Strychnos Tieuté* LESCHENAULT er- Jene Rinde hatte man irrigerweise von *Brucea antidy-ica* MILL., einer abessinischen Xanthoxylee, abgeleitet eshalb das neben Strychnin darin bis zu 2 pC vorkom- Alcaloïd *Brucin* benannt.

er Apotheker EUGEN MARCHAND in Fécamp entdeckte lie prachtvolle Reaction, welche mit concentrirter Schwefel- zerriebenes Strychnin bei der Berührung mit Bleihyper- eigt. OTTO ersetzte 1847 letzteres durch Kaliumbichromat.

§ 144. BRUCIN.

ach der bei Strychnin angegebenen Darstellungs- gewinnt man das Brucin durch Auflösen in kochendem r in weissen federartigen Krystallen $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4\ OH^2$, bei 130° schmelzen und nach und nach ihr Krystall- verlieren. Sie lösen sich in ungefähr 150 Th. kochenden rs; bei anhaltendem Kochen des Brucins mit Wasser, lers mit alkalischem, erleidet es Zersetzung.

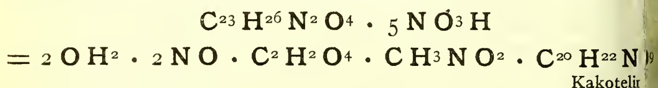
ie von dem Hydrat abgegossene wässerige Lösung des s reagirt alkalisch und schmeckt sehr bitter. Chrom- Kalium, Schwefelcyankalium erzeugen darin keine Nieder- :, wohl aber Picrinsäure und Sublimat; lässt man auf isserige Brucinlösung Bromdämpfe fallen, so färbt sie orübergehend roth. Erwärmt man in einem Schälchen uflösung von Quecksilberoxydulnitrat in dünner Schicht :h im Wasserbade und gibt wässerige Brucinlösung dazu, t vom Rande her allmählich schön rothe beständige Fär- ein, welche selbst durch langsames Eintrocknen nicht oben wird. Kein anderes der hier in Betracht kommen- caloïde verhält sich so.

uflösungen von Brucinsalzen werden durch chromsaures und Schwefelcyankalium krystallinisch gefällt; ersterer schlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braun- Farbe, welche nicht mit derjenigen des Strychninchromates hselt werden kann. Diese letztere Reaction (p. 386) tritt deutlich auf, selbst wenn nur 1 Th. Strychnin neben Brucin vorhanden ist. Anderseits lässt sich Brucin neben nin durch wenig Salpetersäure erkennen, in welcher sich ucin mit blutrother, rasch in gelbroth, dann in gelb

übergehender Farbe löst. Wird eine solche Auflösun wenig Wasser schwach erwärmt und nach dem Erkalt Körnchen Zinnchlorür darauf gestreut oder Schwefelamm beigefügt, so färbt sich das Gemisch auf einige Zeit pı violett. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das mit schwacher schöner Rosafarbe auf, welche nicht wo der durch Salpetersäure hervorgerufenen verwechselt kann. Die Auflösung des Brucins in concentrirter Sch säure erleidet durch Kaliumchromat keine sehr auffallend änderung. Wässerige Lösungen von Brucinsalzen werden Chlorwasser ohne Trübung schön roth gefärbt, durch schmutzig gelbroth gefällt, während in Auflösungen von Stry salzen auf Zusatz von Chlor und Brom weisse Nieders entstehen.

Die Rothfärbung des Brucins durch Salpetersäure ge weit, dass selbst sehr geringe Mengen letzterer, auc Gegenwart von andern Säuren und Salzen mit Hülfe Brucins aufgefunden werden können, aber Chlorsäure ruf selbe Färbung hervor.

Wird Brucin mit Salpetersäure von $1{,}_{40}$ sp. G. überg so entstehen unter Rothfärbung und heftiger Einwirkung W Stickoxyd, Oxalsäure, Salpetrigsäuremethylester und Kakc



$$C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot 5\,NO^3H$$
$$= 2\,OH^2 \cdot 2\,NO \cdot C^2H^2O^4 \cdot CH^3NO^2 \cdot C^{20}H^{22}N$$

Kakotelin

Nach Bendigung der nöthigenfalls durch Abkühlung mässigten Reaction und Verdünnung mit Wasser kann das geschiedene Kakotelin aus heisser verdünnter Salpeter krystallisirt erhalten werden; es löst sich in Alkalien und S und tritt mit letztern zu leicht zerfallenden Verbindunger sammen.

Kocht man Brucin anhaltend mit dem vierfachen Gew Salpetersäure von nur $1{,}_{06}$ sp. G., so entweicht Kohlens und dem durch Natron alkalisch gemachten und concentr Rückstande lässt sich bisweilen vermittelst Aether eine eines Alcaloïdes entziehen, welches mit chromsaurem K und Schwefelsäure die Strychninreaction gibt. Es wäre fr denkbar, dass aus dem Brucin $C^{23}H^{26}N^2$
erst 2 Mol. Wasser abgespalten H^4
und dem Reste in Form von Kohlensäure noch C^2
entzogen würde, wodurch allerdings $C^{21}H^{22}N^2$
d. h. Strychnin, entstehen könnte. Jedenfalls aber tritt di Vorgang nicht immer und nur in höchst untergeordneter

s Brucin liefert der Hauptsache nach ganz andere noch ntersuchte Producte, wenn es mit verdünnter Salpeter-gekocht wird. Da es nicht leicht gelingt, Brucin voll- von Strychnin zu befreien, so mag ein Gehalt an m im Spiele sein, wenn die scheinbare Ueberführung ucins in Strychnin gelingt.

eschichte. Siehe bei Strychnin.

§ 145. VERATRIN.

ls Veratrin und einige andere Alcaloïde sind in den von *Sabadilla officinarum* BRANDT (Asagraea officinalis Y) bis zu ungefähr 1 pC im ganzen enthalten. Dass n in andern Pflanzen, wo man es anfangs gefunden wollte, auch vorkomme, hat sich nicht bestätigt. Die stöcke von *Veratrum album L.* und *V. viride* AITON nthalten nicht Veratrin, sondern das in Wasser kaum *Jervin* $C^{30} H^{46} N^2 O^3$, ein sehr gut aus Weingeist kry-endes Alcaloïd, dessen Sulfat in Wasser schwer löslich st *Veratroïdin* $C^{24} H^{37} N O^7$. Dieses wird von Wasser n reichlich gelöst.

arstellung des käuflichen Veratrins. Der gepulverte wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, welchem man 5 pC Schwefelsäure von $1{,}83$ sp. G. zusetzt, eine im nisse zum Veratrin viel zu hohe Menge, welche aber chleim durch Zuckerbildung verflüssigt, so dass man veiter zu behandelnde Auszüge erhält. Dieselben werden l heiss colirt, abgekühlt, nach einiger Zeit klar abge- und auf das Gewicht des in Arbeit genommenen Samens mpft. Nach dem Absetzen und Filtriren erwärmt man sammte Flüssigkeit zum Kochen, fällt das Veratrin mit iak und wascht es mit heissem Wasser, bis dieses un- abfliesst. Das getrocknete Alcaloïd wird mit Aether gen, dieser verdunstet, der Rückstand in verdünnter re aufgelöst und bei Siedhitze Ammoniak im Ueber- zugesetzt. Nach Wiederholung dieses Verfahrens erhält n rein weisses Pulver.

n dasselbe zur Krystallisation zu bringen, löst man es 1. warmem verdünnten Weingeist von $0{,}890$ sp. G., tropft eben beginnender Trübung Wasser dazu, klärt die keit wieder durch möglichst wenig Weingeist und über-e ganz langsamer Verdunstung. Zuerst schiessen als-adeln und durchsichtige Prismen an, bald aber scheidet

sich nur noch amorphes Veratrin aus. Man nimmt dah Krystalle sofort heraus und wascht sie mit wenig We ab, worin sie weniger löslich sind als das amorphe Al Es bleibt fraglich, ob sie im übrigen mit letzterem üb kommen.

Das Veratrin bewirkt heftige Reizung der Nasensc häute und der Augen, so dass bei der Beschäftigung mit selben die grösste Vorsicht geboten ist.

Die geringen Mengen von *Sabadillin* und *Sabatrin*, neben Veratrin im Sabadillsamen angegebenen, nicht g Alcaloïden, bleiben bei dem obigen Verfahren in Lösung sie durch Ammoniak nicht niedergeschlagen werden.

Zusammensetzung. Eines der Alcaloïde des Sa samens, für welches der Name *Veratrin* beizubehalten entspricht der Formel $C^{37} H^{53} N O^{11}$, ein anderes, das *Ce* der Formel $C^{32} H^{49} N O^{9}$, ein drittes amorphes Alcaloïd *Cevadillin*, wird ausgedrückt durch $C^{34} H^{53} N O^{8}$. Die für Veratrin ermittelte Zusammensetzung hatte sich, w scheint, immer auf Gemenge bezogen. Alle Angaben „Veratrin“ bedürfen noch weiterer Klarstellung.

Eigenschaften. Das Veratrin im obigen Sinne ist krystallisationsfähig; das krystallisirte sogenannte Verati wohl meist Cevadin. Die Form der aus Weingeist schossenen Krystalle ist nicht zu bestimmen; sie verlieren ihre Durchsichtigkeit, obwohl sie kein Wasser enthalten es nur bei besonderer Sorgfalt gelingt, dieselben darzus so findet man das Alcaloïd imHandel nur als amorphes w Pulver. In kochendem Wasser verlieren die Krystalle Form, noch mehr backt das gewöhnliche Veratrin zusan doch ohne eigentlich zu schmelzen. Trocken erhitzt sc das krystallisirte Alcaloïd bei 205°, unreineres aber wei driger, käufliches Veratrin zwischen 150° und 155°.

Von heissem Wasser, welches man anhaltend mit pulver nicht zusammengebackenem käuflichen Veratrin schüttelt, z kocht, wird so wenig aufgenommen, dass 1560 Theile Lösung nur 1 Th. Veratrin enthalten. Dieselbe schmeckt bitter, sondern rein scharf, den Schlund stark zusammenzi und färbt rothes Lakmuspapier nur langsam blau.

Auf Zusatz von Tannin und Jodkalium-Jodquecksilber stehen geringe Fällungen in dieser Veratrinlösung, Picrin erzeugt darin nur eine leichte Trübung.

Käufliches Veratrin löst sich reichlich in Weingeist Chloroform, etwas weniger leicht in Aether, Benzol, Schw kohlenstoff, Amylalcohol, noch weniger in Glycerin, Petrol

Ligroïn und Petroleumäther; keine dieser Lösungen n der Regel Krystalle. Die weingeistige Lösung reagirt lkalisch und dreht die Polarisationsebene nicht.

concentrirter Schwefelsäure ballt sich das Veratrin zusammmt rein gelbe Farbe an, welche bald in rothgelb, dann in it violettem Schein übergeht und endlich schwindet. t man das Veratrin mit der Säure in einem Glasschälchen, t die gelbe oder gelbrothe Auflösung von oben betrachtet grünlichgelbe Fluorescenz, welche bei Verdünnung mit rirter Schwefelsäure noch deutlicher hervortritt. Wie rartigen Färbungen geht auch diese Fluorescenz sehr Th. Veratrin in 500 000 Th. concentrirter Schwefelibt eine deutlich fluorescirende und in 4 cm dicker Schicht nd dauernd roth gefärbte Lösung, welche sogar noch tlich weiter verdünnt werden kann, ohne jene Eigen- zu verlieren. Bei Verdünnung bis zu 1 Million ist noch eine röthliche Färbung zu bemerken. Sobald die lsäurelösung des Veratrins in roth übergeht, verändert ch die Fluorescenz, wird etwas weniger auffallend und indet endlich. Auch die rothe Salzsäurelösung des ns fluorescirt nicht so stark als die gelbe Lösung in lsäure. Verdünnt man diese letztere Auflösung oder e schon roth gewordene mit Wasser, so erhält man n gelbe, schwächer fluorescirende Flüssigkeit, wenn aber wefelsäurelösung des Veratrins tagelang gestanden hat, t sie mit Wasser eine rothe Flüssigkeit, deren Farbe ständig ist.

rd Rohrzucker auf Schwefelsäurelösung des Veratrins , so nimmt das Gemenge gelbe, dann grüne, endlich *oll blaue* Farbe an, welche langsam in roth oder grau t. Die Farbenfolge dieser für das Veratrin bezeich- Reaction ist etwas verschieden, je nachdem man las Alcaloïd mit der concentrirten Säure zerreibt und ıcker aufstreut oder das Alcaloïd schon gemischt mit ffachen Gewichte Zucker in der Säure einrührt. Liegt oloïd nicht rein vor, so tritt die blaue Farbe nicht auf. verhält sich zu Schwefelsäure und Rohrzucker wie das , nicht aber das *Veratroïdin*, welches dunkelbraun wird.

flösungen der Veratrinsalze zeigen anfangs rein bittern ack, worauf sich erst die brennende Schärfe entwickelt, die wässerige Lösung des Alcaloïdes ohne Bitterkeit t.

Eine wässerige Auflösung von 1 Th. neutralem Ve Chlorhydrat, in 16 Theilen einen Theil des Salzes enth wird durch Platinchlorid gefällt, aber der Nieder löst sich auf, wenn ein gleiches Volum Weingeist ungefähr 10 Volumen Wasser zugesetzt werden. Gerbsäurelösung wird jene Veratrinchlorhydrat-Lösung g aber nicht mehr bei erheblich grösserer Verdünnung, au das gerbsaure Tannin im Ueberschusse der Gerbsäure l weniger in Salzsäure. Durch Natron wird Veratrin aus Salzlösungen gefällt, aber von einer grössern Menge verd Natronlauge (ungefähr $1{,}_{07}$ spec. Gew.) leicht klar aufgeno Zu Schwefelsäure und Salzsäure verhalten sich die Veratri wie die freie Base.

Wird käufliches Veratrin aus saurer Lösung in der Kälte Ammoniak gefällt, so löst es sich beim Auswaschen mit W allmählich auf, scheidet sich aber bei Siedhitze, sowie beim Abdunsten des Ammoniaks, amorph ab und geht völligem Erkalten beim Schütteln wieder in Lösung. Bei gewissen Concentration der wässerigen Auflösung, beso bei Gegenwart von wenig Salmiak, können durch Amm feine Nadeln ausgefällt werden. Hiernach ist das Alcal heissem und in ammoniakalischem Wasser weniger löslic in kaltem und reinem Wasser.

In rauchender Salzsäure und in solcher von ungefäh sp. Gew. löst sich das Veratrin ohne Färbung; erstere n beim Stehen, letztere beim Erwärmen dunkelrothe Farb welche selbst nach Jahr und Tag nicht verschwindet und auch beim Eindampfen zur Trockne erhält. Sättigt man Auflösung des Veratrins in Chloroform mit wasserfreiem C wasserstoff und schüttelt mit Wasser, so enthält letzteres mehr das Salz einer neuen, sehr schwachen Base, die Ammoniak in grau-grünlichen Flocken ausgeschieden wird ebenso wenig krystallisirt wie ihre Salze. In concent Schwefelsäure löst sich diese Base mit violetter Farbe.

Das oben erwähnte Veratroïdin ertheilt schon kalter, m concentrirter Salzsäure röthliche Färbung, welche aber i Wärme verschwindet. Jervinlösung in Salzsäure wird bei wärmen gelb.

Durch ätzende Alkalien wird das Veratrin in eine Base, *Verin* $C^{28} H^{45} N O^{8}$ und Dimethylprotocatechu

$C^6 H^3 \begin{cases} O\,(C\,H^3) \\ O\,(C\,H^3) \\ C\,O\,O\,H \end{cases}$ gespalten; letztere ist schon unter dem N

Veratrumsäure direct aus Sabadillsamen erhalten worden.

as oben erwähnte Cevadin lässt sich in gleicher Art zer- in Cevin $C^{27} H^{43} N O^8$ und Methylcrotonsäure (Cevadin- $C^3 H^4 (C H^3) C O O H$.

ie *Prüfung* des Veratrins auf andere Alcaloïde kann ınächst darauf stützen, dass es bei kurzem Aufkochen asser an dasselbe nur sehr wenig abgibt; die oben er- n Reagentien dürfen im Filtrate nur Spuren von Alca- ızeigen. Manche andere Alcaloïde würden so reichlich sser übergehen, dass sie entweder beim Erkalten aus- lisiren oder z. B. mit Picrinsäure sogleich oder nach Zeit deutliche Niederschläge liefern würden. In ver- r Essigsäure muss das Veratrin vollkommen löslich sein; urch Aetzlauge aus dieser Flüssigkeit gefällte Veratrin ach reichlichem Zusatz von Lauge fast klar aufgelöst.

eschichte. MEISSNER stellte Anfangs 1819 einen basi- Stoff aus dem Sabadillsamen dar und nannte ihn Saba- da ihm Veratrin nicht passend erschien, bevor dieselbe nz auch in Veratrum album aufgefunden sei. MEISSNER ntlichte seine im Februar 1819 abgeschlossene Arbeit 321 und führte bei dieser Gelegenheit den Ausdruck *ïde* in die Wissenschaft ein. Ohne MEISSNER's Unter- g zu kennen, fanden auch PELLETIER und CAVENTOU im 19 „Veratrin" im Sabadillsamen auf, dessen Stammpflanze *Veratrum officinale* SCHLECHTENDAL hiess; die franzö- ı Chemiker machten ihre Entdeckung schon im August ekannt. G. MERCK gelang es 1855, ein krystallisirtes íd (Cevadin?) aus Sabadilla darzustellen. 1832 machte OSSIAN HENRY auf das Verhalten des Veratrins zu felsäure aufmerksam; WEPPEN ermittelte 1874 die pracht- Reaction mit Zucker und Schwefelsäure. Dass Veratrin Wärme durch Salzsäure roth gefärbt wird, fand TRAPP ersburg 1862. WRIGHT und LUFF zeigten 1878, dass ıufliche Veratrin ein Gemenge ist.

§ 146. ATROPIN.

tropin ist in *Atropa Belladonna* L bis zu etwas mehr pC, auf getrocknete Wurzel, Blätter, Früchte oder Samen n, enthalten. Die Darstellung gelingt am besten aus der l; obwohl oberirdische Theile der Pflanze oft etwas

reicher an Alcaloïd sind, wird dessen Abscheidung dur Gegenwart anderer Stoffe hier mehr erschwert. Ob d caloïd der *Datura*-Arten, *Daturin*, mit dem Atropin id ist, bleibt noch zu beweisen übrig.

In Belladonna ist dasselbe in Form eines leicht in W übergehenden Salzes vorhanden; man zerquetscht 4 T frischen, blühenden Pflanze oder nur der Wurzel mit W presst ab und zieht den Presskuchen nochmals mit Wasse worauf die Flüssigkeit auf 1 Th. eingedampft und colirt Nachdem sie mit dem doppelten Volum Weingeist von 0, Gew. öfters durchgeschüttelt einen Tag gestanden, wi klar abgegossen, mit Natron alkalisch gemacht, durch maliges Stehen wieder geklärt, hierauf mit verdünnter Sch säure genau neutralisirt und durch Destillation vollständig Weingeiste befreit. Dem schwach alkalisch gemachten stande entzieht man durch anhaltendes Schütteln mit wied erneuertem Aether das Atropin und gewinnt dasselbe nac Verdunsten des Aethers als amorphe Masse. Es wird in Weingeist gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch lang Verdunsten des Filtrates krystallinisch erhalten. Statt des A kann auch Chloroform dienen.

Zusammensetzung.	17	C	204	70,6
	23	H	23	7,9
		N	14	4,9
	3	O	48	16,6
		$C^{17}H^{23}NO^{3}$	289	100,0

Eigenschaften. Die Krystalle des Atropins schwi auf Schwefelkohlenstoff, sinken aber in Wasser unter. fältig getrocknet schmelzen sie bei 112° und erstarren Erkalten wieder zu Krystallen. Erhitzt man das Atro einem Glasröhrchen weiter, so verbreitet es sich über die dungen, ohne sich stark braun zu färben, und gibt sc alkalisch reagirende Dämpfe von eigenthümlichem, nicht nehmem Geruche aus, welcher einigermassen an denjenige Pilzen erinnert.

Schüttelt man Wasser bei 23° mehrere Tage lang m überschüssigem Atropin, so enthalten 600 Theile der Flüss 1 Th. Atropin in Lösung. Dieselbe reagirt stark alkalisc schmeckt rein bitter, weder kratzend noch scharf; sie h lässt beim Eindampfen krystallisirtes Alcaloïd. Eine wäss Lösung, welche bei Siedhitze $^1/_{35}$ Atropin aufgenomme ruft ein sehr peinliches Gefühl der Trockenheit und des gens im Schlunde hervor. Das Atropin wirkt besonders fallend auf die Pupille, welche es sehr stark ausdehnt.

e bei 23° gesättigte wässerige Lösung des Atropins wird h getrübt durch Brom, Sublimatlösung, Kaliumjodqueck- Kaliumbromquecksilber (30 g $(K Br)^2 Hg Br^2$ im Liter); den letzteren Niederschläge krystallisiren sehr bald aus- net schön. Das durch Gerbsäure aus der wässerigen lösung gefällte Tannat löst sich im Überschusse von und von Essigsäure sehr leicht auf, nicht in Atropin- Durch Kaliumdichromat, Platinchlorid und durch Picrin- wird letztere nicht getrübt.

kochendem Wasser verflüssigt sich das Atropin und löst ichlich auf; beim Erkalten scheidet sich das Atropin b, selbst nicht aus einer Lösung, welche $^1/_{30}$ desselben mmen hatte. Durch Verdunsten einer solchen Lösung ein Syrup zurück, welcher erst nach längerm Verweilen sserbade Krystalle liefert; der hierbei auftretende aroma- Geruch zeigt, dass das Alcaloïd unter jenen Umständen Zersetzung erleidet.

iss bereitete Atropinlösung von eben angegebenem Ge- ird nach dem Erkalten durch Picrinsäure getrübt, nicht urch Kaliumdichromat, noch durch Platinchlorid.

concentrirter Schwefelsäure löst sich das Atropin ohne g auf, selbst beim Erhitzen wird es nur braun.

wärmt man in einem Glasröhrchen einige wenige Milli- e Atropin oder Atropinsalz mit concentrirter Schwefel- bis sich die Mischung braun zu färben beginnt und fügt h, *ohne* die weitere Erhitzung zu vermeiden, ein gleiches n Wasser bei, so entwickelt die aufschäumende Flüssig- nen angenehmen aromatischen, etwa an Honig erinnern- eruch, welcher nach Jahr und Tag noch wahrzunehmen sonders wenn die Mischung wieder im Wasserbade er- wird. Fügt man der Auflösung des Atropins in Schwefel- nach der Verdünnung ein wenig Kaliumdichromat oder permanganat zu, so lässt sich ein abweichender, eben- hr lieblicher Geruch wahrnehmen; bei Anwendung von *enig* Permanganat scheint Bittermandelöl zu entstehen, Geruch tagelang wahrgenommen werden kann. Auch Zersetzung des Atropins durch concentrirte Salzsäure omatischer Geruch auf.

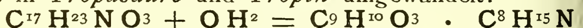
erin liegt die einzige bezeichnende Reaction, welche das n darbietet; sie gelingt *sicher*, selbst mit weniger als ramm, wenn man das Alcaloïd zuerst im Röhrchen t, bis sich weisse Nebel zeigen, hierauf mit ungefähr Schwefelsäure bis zu beginnender Bräunung erhitzt und asser zusetzt.

Das Atropin als Salz in Wasser gelöst, dreht die sationsebene schwach nach links; wässerige Auflösu freien Alcaloïdes ($^1/_{35}$) dreht nicht. Obwohl es die Sä neutralisiren vermag, hält es immerhin z. B. Essigsä schwach gebunden, dass sie sich beim Abdampfen ein sung des Acetates verflüchtigt; doch bilden sich bei freiw Verdunsten Krystalle des Salzes.

Das Atropin löst sich sehr leicht in Chloroform, A Amylalcohol, in 60 Th. Aether, auch in Glycerin, nur in Schwefelkohlenstoff. Wenn man nicht völlig reines A in Aether gelöst mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so f röthlichgelber schmieriger Stoff heraus, der sich bald den senkt, worauf die Lösung Krystalle des reinen Alc liefert.

Durch Zusatz von Jod in Jodkalium zu salzsaurem A erhält man blaugrüne metallglänzende Krystalle $C^{17}H^{23}N$(Jodkalium allein mit dem Atropinsalze gemischt, liefer längerem Stehen braune Prismen von $C^{17}H^{23}NO^3HJ^3$.

Wird Atropin in rauchender Salzsäure bei gewöh Temperatur gelöst, so findet man es nach einer Woche gr theils in *Tropasäure* und *Tropin* umgewandelt:



$$C^{17}H^{23}NO^3 + OH^2 = C^9H^{10}O^3 \cdot C^8H^{15}N$$

Durch Erhitzung auf 120° wird diese Zersetzung in gen Stunden und vollständiger erreicht. Schüttelt ma etwas verdünnte Lösung mit Aether, so hinterlässst er dem Abdestilliren die *Tropasäure*, welche aus Wasser Weingeist umkrystallisirt wird. Ihre Lösungen schn schwach sauer; 50 Th. Wasser genügen zur Auflösu 14°. Tropasäure schmilzt bei 118° und ist für sich nic verändert flüchtig, obwohl sie von Wasserdämpfen mitg wird; ihre Salze, selbst das in kochendem Wasser l Silbersalz, krystallisiren gut. Die Tropasäure scheint m Hyoscinsäure übereinzustimmen, welche durch Erhitze Hyoscyamins mit Baryumhydroxyd erhalten wird (vergl Coniin § 164).

Wird die durch Aether von Tropasäure befreite Salz lösung eingedampft, so krystallisirt das leicht zerfliessliche säuresalz des Tropins. Erwärmt man dasselbe auf 60°, hebt sich die Base auf Zusatz von Aetzlauge als ölige S an die Oberfläche und wird am besten durch Aether w nommen, aus welchem sie leicht krystallisirt. Das T schmilzt bei 60° und löst sich in Wasser, Aether und A leicht zu stark alkalischen Flüssigkeiten; die meisten Salze sind krystallisationsfähig, das tropasaure Tropin j nicht. Mit Barytkrystallen erhitzt gibt das Tropin sehr a

...chende Dämpfe aus, auch riecht es schon für sich er... enthümlich. Dasselbe besitzt nicht die Eigenschaft, eine ...ung der Pupille hervorzurufen.

...selbe Zersetzung wie durch Salzsäure erleidet das ... auch durch Barytwasser bei Wasserbadtemperatur in ... Tagen, rascher beim Kochen oder bei 130°. In die...tern Falle aber, sowie besonders bei mehrstündiger ...ung der Salzsäure in einer Temperatur von 130° ver... Tropasäure OH^2 und geht in *Atropasäure* und *Isatropa-...* beide $= C^9H^8O^2$, also isomer mit Zimmtsäure, über. ...n werden als halbflüssige untere Schicht erhalten, wenn ...zsäure zur Zersetzung anwendet. Die obere wässerige ... enthält ausser dem Tropin noch etwas Tropasäure; ...re wird mit Natriumcarbonat gesättigt, verdünnt und ...säure versetzt, worauf ein Niederschlag von Isatropa... ...ntsteht. Die saure Lösung enthält Tropasäure und ...ure, welche beide man mit Aether wegnimmt. Man lässt ...n verdunsten und entzieht dem Rückstande mit Benzin ...nct unter 100°) Atropasäure, welche nach dem Verjagen ...zins und Auflösung in kochendem Wasser frei von ...ure in aromatisch riechenden Krystallen anschiesst. ... Benzin nicht aufgelöste Theil ist hauptsächlich Tropa...

...opasäure löst sich in etwa 800 Th. Wasser von 17°, ...weniger kochendem, so dass sie aus Wasser, besser ...hol, umkrystallisirt werden kann. Isatropasäure ist ... kochendem Wasser sowie in Aether und Benzin kaum ...wohl aber in Alcohol; sie schmilzt erst bei 200°.

...opasäure wird durch stark verdünnte Schwefelsäure, in ... 8 pC Kaliumdichromat gelöst sind, in Kohlensäure und ...ure zersetzt:



$$C^9H^8O^2 \cdot 5O = OH^2 \cdot 2CO^2 \cdot \underset{\text{Benzoësäure}}{C^7H^6O^2}$$

...zoësäure kann durch Chromsäure schon aus Atropin ...halten werden. Wird Atropin während einiger Stunden ...ser auf 130° erhitzt, so wird es ebenfalls unter Ent...g des angenehm aromatischen Geruchs, obwohl nur ...ndig zerlegt. Isatropasäure wird unter obigen Umstän... Chromsäure nicht angegriffen.

...pasäure liefert beim Schmelzen mit Kali Alphatoluyl... H^8O^2 nebst Ameisensäure und beim Erhitzen mit ...ler Salzsäure Isatropasäure.

Tropasäure ist aufzufassen als $C^3 H^5 (C^6 H^5) O^3$, Phy dracrylsäure $O H.C H^2.C H (C^6 H^5).C O O H$; die Constitut Atropasäure würde dann auszudrücken sein durch die $C H.C H (C^6 H^5).C O O H$, die Constitution der Isatro durch $C H^2.C (C^6 H^5).C O O H$.

Hiernach ist das oben erwähnte Auftreten von Bitterm $C^6 H^5.C O H$ und Benzoësäure $C^6 H^5.C O O H$ bei gewiss setzungen des Atropins begreiflich.

Löst man Atropin in ätherhaltigem Alcohol und erh mit Jodäthyl in geschlossener Röhre im Wasserbade, sc man Krystalle von Aethylatropiniumjodid $C^{17} H^{23} (C^2 H^5)$ Diesem kann man mit Silberoxyd das Jod entziehen entsprechende unkrystalliirbare, in Wasser lösliche Hy base, Aethylatropiniumhydroxyd $C^{17} H^{23} (C^2 H^5).N O^3.C$ halten.

Das Atropin und seine Salze erleiden auch schon wöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung allmähli setzung.

In Belladonna ist das Atropin von einer amorphe *Belladonnin*, begleitet, welches sich in kochendem Bary nicht auflöst, dessen Salzsäuresalz aber durch Platin gefällt wird. Durch Spaltung mit Aetznatron oder Kal es ebenfalls Tropin, aber keine Tropasäure oder Atrop es besitzt dieselbe Wirkung auf die Pupille wie das Atr

Geschichte. Nachdem MEIN 1831 die Existenz des A wahrgenommen, aber nichts näheres darüber mitgetheil wurde dasselbe 1833 von GEIGER und HESSE rein dar und von LIEBIG analysirt. LUDWIG und PFEIFFER beoba 1861 die Bildung von Benzoësäure aus Atropin und 186 letzterer, dass dasselbe durch Natronlauge in eine Sä eine flüchtige krystallisirbare Base zerlegt werde. Im g Jahre wurde letztere unter dem Namen Tropin von analysirt, ebenso die Atropasäure. LOSSEN bewies 186 zuerst nur Tropasäure erhalten wird, wenn man das mit Salzsäure spaltet.

§ 147. ATROPINSULFAT. — ATROPINUM SULFURI

Es wird dargestellt, indem man 1 Th. Schwefelsä $1{,}_{840}$ sp. Gew. allmählich unter Vermeidung der Erhitz 12 Th. Weingeist von $0{,}_{830}$ sp. Gew. verdünnt und dur tragen von 6 Th. Atropin, oder soviel erforderlich ist, neutralisirt. Das zuletzt durch gelindes Erwärmen in

hte Salz wird durch Krystallisation, nöthigenfalls durch :knen gewonnen und aus warmem Aether, welchem man um absoluten Alcohol zusetzt, umkrystallisirt.

ısammensetzung:	$2\ C^{17}H^{23}NO^{3}$	578	85,15
	$SO^{4}H^{2}$	98	14,15
	$(C^{17}H^{23}NO^{3})^{2}\ SO^{4}H^{2}$	676	100,0

igenschaften. Das Atropinsulfat stellt nicht deutlich aus-te, bei 180° schmelzende Krystalle dar, welche sich in ilfte ihres Gewichtes Wasser zu einer neutralen Flüssig-flösen. Es ist in 0,30 Th. absolutem Alcohol, in 2,6 Th. llem Weingeist, wenig in Amylalcohol, Aether, Schwefel-stoff und Chloroform löslich.

60 Th. Wasser gelöst, wird das Atropinsulfat durch iiak oder kohlensaures Ammoniak nicht gefällt, wohl lurch Natron und Kali. Brom erzeugt in der Flüssig-ıen gelben, nach zwei Stunden krystallisirenden, aber eständigen Niederschlag; ebenso Kaliumbromquecksilber. en wird jene Atropinsulfatlösung durch Platinchlorid, Su-Kaliumdichromat nicht gefällt. Gerbsäure erzeugt einen en, im Ueberschusse derselben löslichen Niederschlag.

§ 148. ACONITIN.

rkommen. Das Aconitin ist in den Blättern und Knollen *onitum Napellus* L und verwandten Arten, doch wie eint, nicht in den mit kriechenden Wurzelstöcken ver-n, bis zu ungefähr 0,04 pC, auf getrocknete Knollen be-t, enthalten; höhere Ausbeute bezieht sich auf unreines d. Neben dem Aconitin enthält A. Napellus auch etwas ı (Pseudaconitin) und Zersetzungsproducte beider Basen.

arstellung. Man digerirt 200 Th. fein gepulverter Knollen l jeweilen während einiger Tage mit Weingeist von 0,830 , der mit 1 Th. Weinsäure versetzt ist. Nach dem Aus-ı wird der Weingeist in gelindester Wärme von den ver-n Flüssigkeiten abgezogen, der Rückstand mit soviel r verdünnt, als erforderlich ist, um nach mehrtägigem Harz und Fett abzuscheiden, worauf man das saure so lange mit Petroleumäther schüttelt, als derselbe sich ärbt. Aus der so gereinigten Flüssigkeit wird das Aco-urch eine eben hinreichende Menge Natriumcarbonat ge-usgewaschen und nach dem Abtropfen in Aether gelöst. be lässt einige Unreinigkeiten zurück und gibt an ver-

dünnte Weinsäure das Alcaloïd ab, worauf man es niederschlägt, in Aether löst und daraus krystalliren läs weitere Reinigung des Aconitins gelingt am besten, we seine Bromwasserstoffsäure-Verbindung wiederholt umk sirt und daraus die Base aufs neue frei macht.

In der alcalischen Mutterlauge, welche man von d erst niedergeschlagenen rohen Aconitin trennt, bleibt krystallisirbares Alcaloïd, das sogenannte *Napellin*, dem Aconitin nur durch mehrmals wiederholte Reinig entziehen ist. Diese amorphe Base scheint mehr Kohlen enthalten, als das Aconitin; vielleicht ist sie nichts ande Aconin.

Zusammensetzung. Die Analysen des reinsten Alc stimmen am besten mit folgenden Zahlen:

33 C	396	61,4
43 H	43	6,7
N	14	2,2
12 O	192	29,7
$C^{33}H^{43}NO^{12}$	645	100,0

Auffallend ist der hohe Sauerstoffgehalt.

Eigenschaften. Das Aconitin ist sehr leicht lös Aether, Petroleumbenzin, Chloroform, Weingeist; die Au gen drehen die Polarisationsebene schwach links, sch äusserst scharf brennend und wirken sehr giftig. Es nicht leicht, aus diesen Auflösungen Krystalle von Acon erhalten.

Obwohl für sich erst bei 120° schmelzend, erwei Aconitin in kochendem Wasser etwas. Die Auflösung alcalisch, enthält nur sehr wenig des Alcaloïdes gelö schmeckt rein bitter, wenn man einige Tropfen der erk Flüssigkeit kostet. Diese Bitterkeit ist bedingt dur Anwesenheit eines zweiten Alcaloïdes, des *Picrac* $C^{31}H^{45}NO^{10}$.

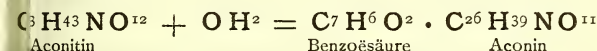
Die wässerige Lösung des Aconitins wird reichlich durch Gerbsäure, Jod in Jodkaliumlösung, Jodkalium-Jod silber, Brom, nicht durch Platinchlorid, Sublimat, Kalium mat, Picrinsäure. Die Jodquecksilberverbindung und d sprechende Bromquecksilberverbindung bleiben amorph.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aconi gelber Farbe; die Flüssigkeit fluorescirt und geht bald i roth über; diese Färbungen sind nicht so rein wie et dem Veratrin und erleiden durch vorherigen Zusatz von Z

ɔckenen Alcaloïd oder von Salpetersäure keine Aen- Wird in Phosphorsäure, welche man im Wasserbade st concentrirt, etwas Aconitin gelöst, so treten je nach nheit des Aconitins violette oder braune Färbungen auf, von einem Begleiter des Alcaloïdes herrühren, wenig- /ird krystallisirtes Aconitin durch Phosphorsäure nur schwach gefärbt und krystallisirtes Aconitinnitrat gar Ebenso wenig tritt die Gelbfärbung durch Schwefelsäure stem Aconitin ein.

: Auflösungen der Aconitinsalze verhalten sich zu den ien wie die des freien Alcaloïdes selbst, werden aber icrinsäure stark gefällt und durch sulfocyansaures Ka- hodankalium) getrübt. Kaliumdichromat erzeugt darin eränderung. Aconitinnitrat kann in deutlichen mikrosko- Krystallen, wahrscheinlich rhombischen Octaëdern, er- /erden.

D reine Aconitin lässt sich unter Wasseraufnahme in äure und *Aconin*, eine unkrystallisirbare, in Aether fast ie Base von rein bitterem, nicht würgendem Ge- :e, zerlegen:



$$C^{3}H^{43}NO^{12} + OH^{2} = C^{7}H^{6}O^{2} \cdot C^{26}H^{39}NO^{11}$$

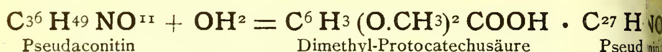
Aconitin — Benzoësäure — Aconin

D se Spaltung erfolgt beim Kochen des Aconitins mit ischen Säuren und Alcalien; selbst Ammoniak wirkt ır schon in der Kälte. Ebenso findet die Zersetzung venn Aconitin einen Tag mit Wasser auf 150° erhitzt Hiernach wäre das Aconitin als Benzoyl-Aconin $(C^{7}H^{5}O)NO^{11}$ aufzufassen.

I den Knollen indischer, im Himalaya wachsender Aconit- st das Aconitin theilweise oder ganz ersetzt durch ein nicht minder giftiges Alcaloïd, das *Nepalin* oder *:onitin.* Es ist in Aether, Alcohol, Chloroform weit löslich, aber daraus leicht in rhombischen Octaëdern lten, obwohl die Salze, auch die durch Jodkalium-Jod- ber erhaltene Verbindung nicht krystallisiren.

s Nepalin schmilzt erst bei 185° bis 200° unter leichter ıg. Seine Lösung in 35 Th. absolutem Alcohol dreht ırisationsebene nicht. Das aus den Salzen durch Am- gefällte Nepalin erweist sich nach dem Trocknen kry- :h. Mit concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure s sich nicht. In kochendem Wasser erweicht dieses l nicht und löst sich darin weit weniger auf als das ı; die Auflösung schmeckt äusserst scharf, nicht bitter.

In derselben Art behandelt wie oben bei Aconitin er liefert dieses Alcaloïd *Pseudaconin* und dimethylirte catechusäure:


$C^{36}H^{49}NO^{11} + OH^2 = C^6H^3(O.CH^3)^2COOH \cdot C^{27}H$
Pseudaconitin — Dimethyl-Protocatechusäure — Pseud

In den Knollen japanischer Aconite ist ein der I $C^{29}H^{43}NO^9$ entsprechendes krystallisirbares, bitter schm des Alcaloïd aufgefunden worden.

Prüfung. Das käufliche Aconitin ist ein Gemenge kann gegenwärtig nur darauf ausgehen, den Nachweis zu dass ein Alcaloïd vorliegt, welches nicht die Reaction derer der hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde dar Von dem käuflichen amorphen Aconitin sind die oben erw Reactionen mit concentrirter Phosphorsäure und Schwefe zu verlangen, obwohl sie dem reinen Alcaloïde nicht zuko Das Nepalin ist besonders in Aether so schwer löslich, es nicht mit Aconitin zu verwechseln ist; ersteres schein gens nur äusserst selten vorzukommen; manche indische A knollen (Bikh) liefern sogar ein Alcaloïd, das sich vom A des Aconitum Napellus nicht unterscheiden lässt, jedenfall Nepalin ist.

Bei der Beurtheilung des furchtbar scharfen Geschr des Aconitins ist äusserste Vorsicht geboten.

Geschichte. Geiger und Hesse stellten 1833 zuers nitin, doch nicht in Krystallform dar.

Thomas B. Groves erhielt 1862 Aconitin, sein I chlorat, Sulfat und Nitrat in mikroskopischen Krystallen. Duquesnel gewann 1871 krystallisirtes Aconitin; noch wurde dasselbe 1876 durch Wright dargestellt.

§ 149. CHININ.

In den Chinarinden kommen folgende krystallis Alcaloïde vor:

1) *Chinin*, entwässert $= C^{20}H^{24}N^2O^2$
2) *Chinidin* (oder *Conchinin*), entwässert von der Zusammensetzung
3) *Cinchonin* . . . . $= C^{20}H^{24}N^2O$ (oder $C^{19}H^{22}$
4) *Cinchonidin*, von derselben Zusammensetzung
5) *Chinamin* . . . . . $= C^{19}H^{24}N^2O^2$
6) *Conchinamin*, von derselben Zusammensetzung
7) *Homocinchonidin* $= C^{19}H^{22}N^2O$

A;serdem enthalten die Rinden amorphe Basen, z. B. das ncinin $C^{40} H^{46} N^{4} O^{3}$, Dicinchonin $C^{40} H^{48} N^{4} O^{2}$, Dihomo-ion $C^{38} H^{44} N^{4} O^{2}$, Paricin $C^{16} H^{18} N^{2}O$.

Cnin findet sich in grösster Menge in gewissen Abarten in Ostindien gezogenen *Cinchona Calisaya* WEDDELL und *ffinalis* HOOKER. Die als *Calisaya Ledgeriana* bezeich-Frm der erstern hat z. B. 1876 auf Java Rinde ge-t, welche 13,25 pC Chinin und 0,10 pC amorphes Alca-go.

D reichhaltigsten der in grösserer Menge auf den Markt ngnden südamerikanischen Rinden pflegen nicht leicht über is pC Chinin zu enthalten.

Cne die Quantität des Chinins zu erreichen, ist das Cin-nidoch nicht weniger verbreitet, und in einzelnen Rinden heschend; etwas weniger häufig ist im ganzen das Cincho-n nd noch beschränkter in den Rinden des gegenwärtigen ıds das Vorkommen des Chinidins, Chinamins und der ırpen Basen.

E gibt sogar Chinarinden, welchen die Alcaloïde gänzlich en

arstellung des Chinins. Wird neutrales Chininsulfat in Teilen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers öst so fällt auf Zusatz von Ammoniak amorphes Chinin dei welches sich nach Kurzem in undeutlich krystallinisches dr verwandelt. Es wird durch wiederholtes Auswaschen wnig Wasser von Ammoniaksalz befreit und im Dunkeln de Luft oder in einem nicht über 30° warmen Raume ge-ckstt und allmählich bei 100° entwässert.

usammensetzung des wasserfreien Alcaloïds:

20 C	240	74,07
24 H	24	7,41
2 N	28	8,64
2 O	32	9,88
$C^{20} H^{24} N^{2} O^{2}$	324	100,00

des Chininhydrates:

$C^{20} H^{24} N^{2} O^{2}$	324	85,7
$3 O H^{2}$	54	14,3
$C^{20} H^{24} N^{2} O^{2} + 3 O H^{2}$	378	100,0

igenschaften. Das Chininhydrat krystallisirt aus ver-innm Weingeist in feinen Nädelchen, bildet jedoch meist ein ıdelich krystallinisches, leicht verwitterndes Pulver.

as Chinin des Handels ist wasserfrei oder enthält nur b 12 pC Krystallwasser. Mit vollem Wassergehalte sintert

es im Wasserbade in kugelige Klümpchen zusammen, v
sein Wasser und schmilzt bei 168° zu einer nach dem E
durchsichtigen Masse, die sich in Berührung mit Wasser la
trübt. Aus der Lösung in kochendem Wasser scheide
beim Erkalten wasserfreies Chinin ab und ebenso erhäl
beim Eindampfen einer wässerigen Chininlösung bis zur
treten eines Häutchens durchaus nicht das Hydrat, s
wasserfreies Alcaloïd. Dasselbe krystallisirt auch au
Lösung des Hydrates in starkem Weingeist und in Aethe
sonders bei etwa 30°.

Das Chinin gibt bei stärkerer Erhitzung im Gla
braunen Theer unter Hinterlassung schwammiger Kohle,
selbst in offener Schale nur schwer verbrennt. Ist das
mit flüchtigen Säuren verbunden oder mischt man es mit
stanzen, welche für sich erhitzt saure Dämpfe ausgeben,
Zucker, Amylum, Baumwolle, so zeigt der bei trockene
stillation des Chininsalzes oder des chininhaltigen Gem
auftretende Theer schön carminrothe Farbe. Chinin
flüchtiger Säuren, welche den rothen Theer nicht ohne we
liefern, wie z. B. dem Acetat, kann diese Eigenschaften
Zumischung des doppelten Volums geglühten Kieselguh
theilt werden. Der rothe Theer entsteht beim Glühen
kleiner Splitter jeder alcaloïdhaltigen Chinarinde (Gr
Probe), indem sich die übrigen oben genannten China
gleich verhalten wie das Chinin.

Aricin und *Cusconin*, zwei Alcaloïde aus Rinden,
den Chinarinden nahe stehen, beide $= C^{23} H^{26} N^2 O^4$,
hingegen den rothen Theer nicht.

1 Th. Chininhydrat wird von ungefähr 700 Th. koch
Wassers gelöst; giesst man nach dem Erkalten und län
Stehen die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten Chinin
ab, so findet man noch einen Theil desselben in un
2000 Th. der Lösung. Doch schwankt ~~das~~ Gehalt wäss
Chininlösungen, ohne Zweifel wegen der Bildung übersä
Lösungen, ganz beträchtlich. Sie reagiren alkalisch und sc
ken rein bitter. Die Bitterkeit bleibt bemerklich bis die L
weniger als $^1/_{50\,000}$ Alcaloïd enthält.

Durch Ammoniak, nicht durch die andern Alkalien
die Löslichkeit des Chinins in Wasser erhöht; aus st
Ammoniak, welches in zugeschmolzener Röhre bei 10
Chinin gesättigt wird, krystallisirt das Hydrat bei lang
Abkühlung in langen Nadeln.

Wenn wässerigen oder weingeistigen Lösungen des C
oder einer Verbindung desselben anorganische oder orga
Säuren oder sauer reagirende Salze zugesetzt werden, so

.uliche Fluorescenz, welche am deutlichsten wahrzunehmen
:nn man die Flüssigkeit vor einer schwarzen Tafel von
Rohre in das andere giesst. Selbst Borsäure, arsenige
und Gerbsäure rufen diese Fluorescenz, wenn auch in
erem Grade hervor und eine mit Salpetersäure oder
felsäure versetzte Chininlösung schillert deutlich blau,
in 100 000 Theilen nur noch 1 Th. des Alcaloïdes vor-
ı ist und bei günstiger Beleuchtung und Betrachtung
:r Flüssigkeitsschichten geht die Fluorescenz noch sehr
eiter. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasser-
ıre machen in dieser Hinsicht eine höchst auf-
e Ausnahme; wird wässerige oder weingeistige Chinin-
damit angesäuert, so tritt die Fluorescenz nicht ein,
ıicht, wenn eine andere Säure zugesetzt wird. In Chinin-
en, worin die Fluorescenz hervorgerufen worden ist, ver-
det sie auf Zusatz von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure,
sserstoffsäure oder von in Wasser gelösten Chlorüren,
ren oder Jodüren; nur Sublimat und Quecksilberbromid
gen ausnahmsweise die Fluorescenz nicht aufzuheben,
wenig wie Cyanquecksilber, während sie auf Zusatz
errocyankalium oder Kaliumsulfocyanat verschwindet. In
r Weise wirken Acetate, Tartrate, Hyposulfite. Durch
sser gelöste Salze der Chlorsäure, Phosphorsäure, Sal-
ure, Schwefelsäure wird die Fluorescenz nicht beseitigt;
luorwasserstoffsäure und Fluorammonium sind ohne Ein-
Die Auflösungen des mit dem Chinin gleich zusammen-
:en Conchinins (Chinidins) verhalten sich ganz ähnlich,
fluorescirt dessen Bichlorhydrat in wässeriger Lösung,
t aber auf Zusatz von Salzsäure diese Eigenschaft.

on wasserfreiem Aether, Alcohol, Chloroform, Schwefel-
stoff wird das Chininhydrat reichlich gelöst, noch mehr
ısserfreie Alcaloïd. Beide sind weniger löslich in Pe-
näther; aus warmem krystallisirbarem Benzol schiesst
freies Chinin sehr schön an.

ie Auflösungen des Chinins und seiner Salze drehen die
ationsebene nach links; der Betrag der Drehung wird in
Grade mitbedingt von der Natur des Lösungsmittels,
wenn dasselbe an sich nicht dreht.

§ 150.

ibt man einen oder einige Cubikcentimeter gesättigter,
iger Chininlösung in ein Reagensrohr, lässt ein wenig
ampf dazu fallen, schüttelt rasch um und tropft sogleich

Ammoniak dazu, so färbt sich die Flüssigkeit schön gr
blau; die Farbe verschwindet erst, wenn man die hu
fache Menge Wasser zusetzt. Jedoch tritt diese sehr be
nende Reaction nicht mehr ein, wenn von vornherein erh
weniger als 1 Th. Chinin in 20,000 Th. Lösung vorhanden

Die grünlich blaue Farbe verschwindet nicht bei k
Aufkochen der Flüssigkeit, wohl aber beim Abdampfen
auch bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur.

Nimmt man statt wässeriger Chininlösung eine an Al
reichere Auflösung eines Chininsalzes, so werden durch
dampf reichlich weisse Flocken von Bromchinin gefällt, w
sich nicht mehr sicher blau oder grün färben lassen.
man aber durch vorherigen Zusatz von Weingeist, dessen M
durch einen Vorversuch ermittelt wird, die Ausscheidung
Bromchinins hindert, so tritt die Färbung nach Zusatz
Ammoniak doch ein. Man muss so viel Bromdampf i
Flüssigkeit fallen lassen, dass sie bei sanftem Schw
in ihrer obern Hälfte schwach gelblich erscheint und das
moniak sogleich zugeben. Durch allzu viel oder allzu
Brom wird das Eintreten der Reaction verhindert; in ve
ten Lösungen gelingt sie besser, als in concentrirten.
oft vortheilhaft, die Chininlösung an den Wandungen
geräumigen Porzellanschale herumzuschwenken, während
etwas Bromdampf zutreten lässt und dann Ammoniak zuzu

Chinin und seine Salze, sowohl in fester Form als i
sung, werden durch nicht ganz frisches Chlorwasser im
Augenblicke nicht verändert, sondern erst nach einige
gelblich gefärbt. Leitet man Chlor durch Wasser, worin
nin vertheilt ist, so entsteht eine rothe Lösung und zulet
rother Niederschlag, der sich endlich bei fortgesetztem
zutritt entfärbt; die Rothfärbung kann auch schon durch
gesättigtes Chlorwasser zu Stande kommen.

Setzt man der Chininlösung etwa $^1/_5$ ihres Volums
Chlorwasser zu und tropft sofort Ammoniak in die Misc
so färbt sie sich grün. Dieselbe Färbung nimmt das
Chinin auch an, wenn man es mit Chlorwasser zerreib
Ammoniak zugibt und bei Anwendung gesättigter Chlo
lösung und Chininsulfat in reichhaltigerer angesäuerter L
entsteht ein grüner Niederschlag von sogenanntem *Thallei*
Diese nur als amorphe Masse zu gewinnende Verbindung
nicht festgestellter Zusammensetzung löst sich in Alcohol,
in Aether und Schwefelkohlenstoff; wohl aber in Chloroform,
sie mit nicht überschüssigem Chlorkalk dargestellt worden
Neutralisirt man die durch Brom erhaltene bläulich grüne L
genau mit sehr verdünnter Säure, so wird sie schön bla

ingem Ueberschusse von Säure roth. Vermittelst Chlor man die grüne Färbung nicht mehr, wenn beträchtlich r als 1 Th. Chinin in 2500 Theilen Flüssigkeit enthalten om wirkt bei weit grösserer Verdünnung, namentlich, wenn sungen nicht stark sauer sind. — Mit Jodwasser lässt e Thalleiochinreaction nicht hervorrufen.

ropft man zu einer vermittelst möglichst wenig Chlor 3rom dargestellten Thalleiochinlösung sogleich wässe- Blutlaugensalz, so nimmt die Mischung rothe Farbe elche unter günstigen Umständen sehr viel intensiver n kann, als die Färbung der ursprünglichen grünen keit. Man erreicht dieses am besten mit einer wäs- Lösung von Chinin; bei Anwendung von Chininsalz lieses neutral und so verdünnt sein, dass es durch Ferro- lium (vor dem Zusatze von Chlor und Ammoniak geprüft) en getrübt, aber nicht gefällt wird. Nimmt man Brom es Chlors, so gelingt es weniger sicher, die Flüssigkeit Ferrocyankalium roth zu machen, wenn man nicht Wein- zu Hülfe nimmt und Säureüberschuss vermeidet. Man auch ohne Blutlaugensalz die rothe Färbung erhalten, unter Bedingungen, die nicht so leicht einzuhalten sind.

ie Auflösungen von Chinidinsalzen verhalten sich in Betreff halleiochinreaction gleich wie die Chininsalze, aber die ige Lösung des freien Chinidins (Conchinins) lässt sich ır blassgrünlich färben. Den übrigen Chinaalcaloïden geht Eigenschaft ab.

as Morphin und seine Salze werden durch Chlor schon Mitwirkung des Ammoniaks dunkel gefärbt (§ 138), so ı einer Auflösung, welche gleichzeitig viel Chinin und Morphin enthält, durch Chlor allein augenblicklich eine he Färbung hervorgerufen wird. Gibt man dann Am- : zu, so kann die Thalleiochinreaction durch die braun- Farbe verdeckt werden, welche das Morphin unter diesen nden hervorruft, sofern mehr als $^1/_{2500}$ desselben in der g vorhanden ist.

Vässerige Chininlösung bleibt in zerstreutem Tageslichte ndert, aber im Sonnenlichte trübt sie sich nach wenigen n sehr stark, wird gelblich und setzt allmählich bräun- Flocken ab.

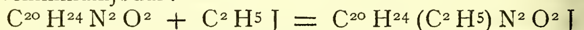
ie gleiche Veränderung, doch etwas langsamer, erleidet das Chinidin, noch weniger empfindlich ist das Cincho- das Cinchonin zeichnet sich dadurch aus, dass es dem nlichte sehr lange widersteht. Mit wenig Wasser ange- etes Chinin oder selbst trockenes erweist sich ebenfalls nenlichte weit weniger beständig, als die andern Chinabasen.

Heiss gesättigte, dann abgekühlte und filtrirte wäss Chininlösung wird reichlich amorph gefällt durch Tannin, in Jodkalium, Jodkalium - Jodquecksilber, Bromkalium - E quecksilber, Picrinsäure. Gesättigte wässerige Auflösu von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid rufen nach zer Zeit Trübung hervor und beim Schütteln scheidet sic sonders die Bromquecksilberverbindung krystallisirt ab.

Sulfocyansaures Kalium, Kaliumdichromat, Phenol in seriger Lösung erzeugen in wässeriger Chininlösung Trübung.

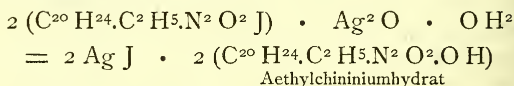
Trockenes Chinin wird von concentrirter Schwefel in der Kälte mit gelblicher Färbung gelöst; erwärmt ma haltend, so färbt sich die Säure langsam braun, etwas ra bei Zusatz von etwas Salpetersäure. Die Lösungen des C in concentrirten Säuren fluoresciren nicht, bis man sie mi Wasser verdünnt.

Das Chinin ist eine Nitrilbase; es verbindet sich weiteres mit Alkyljodüren. Bringt man z. B. Jodäthyl zu Auflösung von Chinin in Aether, so entstehen Nadeln Aethylchininiumjodür:



$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^2H^5J = C^{20}H^{24}(C^2H^5)N^2O^2J$$

In wässeriger Lösung werden dieselben durch Silbe zu Aethylchininhydrat zersetzt:



$$2\,(C^{20}H^{24}.C^2H^5.N^2O^2J) \cdot Ag^2O \cdot OH^2$$
$$= 2\,AgJ \cdot 2\,(C^{20}H^{24}.C^2H^5.N^2O^2.OH)$$

Aethylchininiumhydrat

Letzteres kann durch Aether aus der Lösung in ver tem Weingeist gefällt werden.

Prüfung. Grösserer Gleichmässigkeit wegen ist fü Receptur wasserfreies Chinin zu verlangen, welches im W bade keine Gewichtsabnahme erleidet, es muss sich im fachen Gewichte Weingeist von 0,830 sp. G. bei 15° zu farblosen Flüssigkeit auflösen, die nicht gut filtrirba Lange im Wasserbade getrocknetes Chinin gibt gelbe Lösu

Sowohl das trockene Alcaloïd als auch seine wässe Lösungen müssen das oben angegebene Verhalten zeige Schwefelsäure gelöst, ist es in ähnlicher Art wie das C sulfat (§ 153) zu prüfen. Von Cinchonin und Morphin u scheidet es sich durch seine leichte Löslichkeit in Aether, manchen andern Alcaloïden durch das Ausbleiben auffall Färbungen, wenn concentrirte Schwefelsäure auf Chinin ge wird; seine Auflösungen dürfen auch durch Chlorwasser nicht verändert werden.

eschichte. Das Chinin wurde 1820 von PELLETIER und ...TOU entdeckt, seine Zusammensetzung 1838 von REGNAULT ... als von LIEBIG endgültig festgestellt.

... A. MEESON in London und ANDRÉ, Apotheker in Metz, ... (1835) unabhängig von einander die grüne Chlor-...on auf, deren Hauptproduct 1838 von BRANDES und ... als Dalleiochin (besser Thalleiochin, von ϑάλλειν, grün ...) bezeichnet werden. Das mit Chinin isomere Alcaloïd ... 1833 zuerst von HENRY und DELONDRE unter dem ... Quinidine bemerkt worden zu sein. PASTEUR unter-...es 1853 genauer und behielt für dasselbe jene Bezeich-...ei, welche 1847 von WINCKLER dem heutigen Cinchonidin ...n worden war. HESSE gebraucht seit 1865 dafür den ... *Conchinin.*

§ 151.

Quantitative Bestimmung des Chinins in Chinarinden.

...ne grössere gute Durchschnittsprobe der Rinde wird ge-..., durch das feinste Seidensieb getrieben, bei 100° ge-...t und davon 20 g mit einer aus 5 g Aetzkalk und ...Vasser bereiteten Kalkmilch durchfeuchtet. Man lässt ...menge unter öfterem Umrühren bei warmer Luft lang-...ocknen, wodurch die Chinagerbsäure in unlösliches China-...bergeführt wird. Hierauf trocknet man das Gemenge ...°, kocht es mit 200 cc Weingeist ($0,_{830}$ sp. G.) aus und ...as Pulver mit 100 cc Weingeist auf ein Filtrum, das ...er Wasserluftpumpe in Verbindung steht, oder in einen ...rungsapparat, und wascht es nach und nach mit weitern ...Weingeist. Aus der gegen 400 cc betragenden Flüssig-...lt man durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure ...ps aus, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, und lässt die ...keit, welcher man die geringe, zum Ausspülen der ... benöthigte Menge Weingeist beifügt, in einer Porzellan-...erkalten. Hierbei pflegen sich etwas Chinovasäure und ...uszuscheiden, welche abfiltrirt werden, indem man sie ...ich mit wenig angesäuertem Wasser nachwascht. Als-...mpft man auf 50 cc ein und übersättigt die noch warme ...keit mit einem ansehnlichen Ueberschuss von Aetznatron. ...em Erkalten setzt man nur eben so viel Wasser zu, als ...lich ist, um den grössten Theil der nach einigem Stehen ...n Flüssigkeit abgiessen zu können und wiederholt dieses ...nmal mit wenig Wasser. Dann erst bringt man die ...n Alcaloïde auf ein Filtrum und wascht sie nach und

nach mit kleinen Mengen Wasser frei von Aetznatr
Natriumsulfat. Hierauf lässt man sie so weit trockne
man sie bequem in einer zusammenhängenden Masse r
Papier ablösen kann, worauf man sie an warmer L
schliesslich bei 100° in tarirter Schale trocknet und wi

Das Alcaloïdgemenge wird durch Schütteln mit de
fachen Gewichte Aether getheilt in einen hauptsächl
Cinchonin und Cinchonidin bestehenden Rückstand u
Auflösung, welche nach dem Verdunsten des Aeth
Chinin, möglicherweise begleitet von Conchinin, hinterlä

Die Gegenwart des letztern geht daraus hervor,
neutrale Lösung der Alcaloïde in Essigsäure nach Zus
weingeistigem *Jodkalium* einen sandigen Niederschlag
wasserstoffsaurem Conchinin gibt. Aus dem erwärmten
schlägt man durch Ammoniak das Chinin nieder, führt
gleich in Aether über und wägt den nach dessen Verd
bleibenden Rückstand. Ausser dem Chinin enthält er a
Alcaloïd und häufig auch Chinamin. Um diese immer
geringer Menge vorhandenen Basen auszuschliessen, lö
den nach Verdunstung des Aethers bleibenden Rücks
10 Th. verdünnten Weingeistes ($0{,}_{915}$ spec. Gew.), sättig
mit titrirter weingeistiger Schwefelsäure und fügt noch
viel der letzteren bei, als zur Neutralisirung erforderli
Das Chinin wird nun als Herapathit (siehe hiernach §
Chininsulfat) gefällt, indem man eine alcoholische A
von Chinoïdinherapathit (siehe bei Chinoïdin § 159) zu
lange noch ein Niederschlag entsteht; die vollständi
scheidung des Chinins erfordert einen Tag Ruhe. Der He
wird gesammelt, mit wenig Weingeist ($0{,}_{830}$ sp. G.) gew
bei 100° getrocknet und gewogen; er entspricht na
Formel $(C^{20} H^{24} N^2 O^2)^4 + 3 S O^4 H^2 + 2 H J + 4 J$ in
freiem Zustande 55 pC Chinin.

Der vom Aether nicht aufgelöste Antheil der A
wird mit Essigsäure neutralisirt, das Cinchonidin ve
eines Ueberschusses von neutralem Natriumtartrat (si
Cinchonin § 161) gefällt, aus dem Filtrate das Conch
Jodkalium abgeschieden, worauf noch Cinchonin durch An
niederzuschlagen bleibt.

Die Bestimmung der Gesammtmenge der Alcaloïde
wenigstens des in Aether löslichen Antheiles ist bei Rin
für den pharmaceutischen Gebrauch bestimmt sind, um s
geboten, als die chininreichen Rinden vorzugsweise für
briken genommen zu werden pflegen.

2 NEUTRALES CHININSULFAT (DICHININSULFAT). — CHININUM SULFURICUM.

'arstellung. Die Alcaloïde sind in den Chinarinden ver- :h in Form von Salzen der Chinagerbsäure vorhanden, zwar nicht so schwer löslich sind, wie die entsprechen- rbindungen der Gallusgerbsäure, aber doch durch Wasser nicht wohl ausgezogen werden können. Nur die indische der Cinchona succirubra liefert ein sehr alcaloïdreiches iges Infus. Man erschöpft das Rindenpulver durch holtes Aufgiessen von jeweilen dem vierfachen Gewichte Wassers, welches durch allmählich zu vermindernden von wenig Schwefelsäure immer entschieden, doch :h sauer gehalten wird. Die Auszüge übersättigt man alkmilch, sammelt das niedergefallene Gemenge von id, Gyps, Calciumhydroxyd, Calciumchinovat, chinagerb- 1 Calcium und gewährt durch langsames Trocknen der erbsäure Zeit, in unlösliches Chinaroth überzugehen. chliesslich vollkommen getrocknete Niederschlag wird als mit stärkstem Weingeist ausgekocht, aus welchem dem Erkalten Cinchonin (siehe dieses § 160) anschiesst, f man die Auflösung mit Schwefelsäure beinahe voll- g neutralisirt und den Alcohol abdestillirt. Der grösste des Chinins krystallisirt nun als Sulfat heraus. Man es mit dem fünfundzwanzigfachen Gewichte heissen rs in Lösung, säuert dieselbe eben ganz wenig an, ent- nit Thierkohle, lässt wieder krystallisiren und wiederholt 3ehandlung noch einmal.

der Mutterlauge bleiben nebst wenig Chinin die Sulfate rigen Alcaloïde. Bei 20° sind die Sulfate des Cinchonins, nidins und Chinamins in ungefähr 70 Th. Wasser, Con- ulfat in 100 Th. löslich, bleiben daher um so vollständiger Mutterlauge zurück, als ja auch zur fabrikmässigen Ge- ıg des Chinins Rinden ausgewählt werden, welche mög- arm an den andern Alcaloïden sind. Das Conchininsulfat :rst durch Umkrystallisiren des Chininsulfates beseitigt 1 können, wenn es neben Chinin in grösserer Menge ıden wäre, was aber selten der Fall ist.

ur Darstellung des Chininsulfates wird in französischen :en auch wohl die Löslichkeit des Alcaloïdes in den :en Kohlenwasserstoffen benutzt, welche man aus bitumi- Schiefern gewinnt. Die Rindenauszüge werden mit Na- arbonat gefällt, das Chinin durch Schütteln mit dem

Schieferöl aufgelöst und demselben vermuthlich durch d
gemessene Menge verdünnter heisser Schwefelsäure entz
Die übrigen Alcaloïde, namentlich das Cinchonin gehen
sehr geringer Menge in das Öl über. — In America sche
ähnlicher Weise Amylalcohol zur Darstellung des Chini
dienen.

Die Gesammtmenge des alljährlich dargestellten C
sulfates dürfte ungefähr 70 000 kg betragen, also gegenw
(1878) einen Werth von nahezu 30 Millionen Mark
stellen.

Zusammensetzung.			
	$2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$	648	72
	SO^4H^2	98	11
	$8\,OH^2$	144	16
	$SO^4H^2(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 8\,OH^2$	890	100

Dieses Salz hat Neigung zu verwittern, so dass
Wassergehalt des in den Handel gelangenden Salzes ge
lich nur $15{,}3$ Procent beträgt, was allerdings auf die F
$(SO^4H^2, 2\,C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 15\,OH^2$ bezogen werden k
welche $15{,}32$ pC Krystallwasser bedingt. Bei besonderer
falt erhält man aber ein Sulfat mit $16{,}18$ pC Wasser.

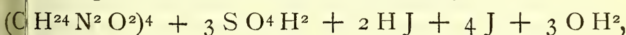
Eigenschaften. Das neutrale Chininsulfat bildet monokli
Prismen oder gewöhnlicher etwas biegsame, wegen ober
licher Verwitterung glanzlose lockere Nadeln. 6 Mo
Wasser $= 12{,}1$ pC sind schwächer gebunden und gehen
weg, wenn das Salz an trockener warmer Luft oder
Schwefelsäure ausgebreitet liegt. Das übrig bleibende
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2SO^4H^2 + 2\,OH^2$ mit $4{,}6$ pC Wasser kry
sirt aus heissem Weingeist von $0{,}852$ spec. Gew. Bei
vollständig entwässertes Salz krystallisirt aus warmem C
form; es zieht aus der Luft rasch $4{,}6$ pC Wasser wied
und kann mit diesem Wassergehalte in verschlossenen Ge
recht gut aufgehoben werden, so dass sich wohl eige
diese Form des Salzes für die Receptur empfehlen würde
lufttrockene Sulfat mit dem vollen Wassergehalte schmilzt
setzt, wird bei stärkerem Erhitzen roth und gibt schön
Dampf.

1 Theil des gewöhnlichen Salzes mit 8 Mol. Wasse
fordert zur Lösung gegen 800 Th. Wasser von 15°, 2
bei Siedhitze, nicht viel über 100 Th. Weingeist von $0{,}85$
Gew. bei 15° und 5 Th. desselben bei 75°. 1000 Th. alc
freien Chloroforms vermögen bei 15° kaum 1 Th. des
wässerten und noch weniger des unveränderten Salzes
nehmen, aber 10 Gewichtstheile einer Mischung von 1

em Alcohol und 2 Vol. Chloroform nehmen bei 18° 1 Gewichtstheil des Sulfates mit 8 Mol. Wasser auf. Glycerin vermögen 1 Th. Chininsulfat bei gewöhnlicher ratur in Lösung zu behalten. Lakmuspapier wird von em Chininsulfat nicht verändert, stellt man jedoch eine ıng des gereinigten Lakmusfarbstoffes in Wasser dar, röthlich braun gefärbt ist, so wird sie nach dem Schüt-t Chininsulfat unverkennbar blau. Die oben erwähnten ıngen des Chininsulfates fluoresciren nicht.

)n gesättigter Lösung des Seignettesalzes wird Chinin-nicht aufgenommen; das durch Zersetzung entstehende artrat ist nämlich eben so wenig löslich in den Sulfaten kalimetalle wie in den Tartraten. Dieses Verhalten aher auch wohl zur Abscheidung des Chinins dienen.

)st man 5 Th. neutrales Chininsulfat in 250 Th. heissem eist von $0{,}89$ spec. Gew., dem man 2 Th. verdünnte elsäure zusetzt und tropft 2 Th. Jod, gelöst in 20 Th. eist ($0{,}830$), hinzu, so scheiden sich schöne grüne metall-de Krystallblättchen ab, welche aus kochendem Wein-von $0{,}830$ spec. Gew.) umkrystallisirt werden können, nmer nur kleine Blättchen bilden. Diese in Wasser und Weingeiste fast unlösliche Verbindung



$$(C\ H^{24} N^2 O^2)^4 + 3\,S\,O^4 H^2 + 2\,H\,J + 4\,J + 3\,O\,H^2,$$

uerst von BOUCHARDAT bemerkt, aber nach HERAPATH, 1852 näher untersuchte, *Herapathit* genannt, kann ihrer n Löslichkeit wegen zur quantitativen Bestimmung des dienen, da die entsprechenden Jodverbindungen der an-hinaalcaloïde sich leicht auflösen.

§ 153.

rüfung. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen ininsulfat bei 100° erleidet, gewährt schon gute Anhalts- aus den oben angedeuteten Gründen schwankt der-ei richtig beschaffenem Salze zwischen 15 und $16{,}2$ pC. isten Verfälschungen müssten diese Zahl verändern. Das serte Sulfat löst man im 30fachen Gewichte kochenden s; die Flüssigkeit muss klar, farblos und neutral oder t schwach alkalisch sein. Lässt man sie erkalten und elegentlichem Umschütteln einige Stunden in der Kälte

stehen, so krystallisirt das Salz nahezu vollständig he Sammelt man es und lässt es auf dem Filtrum zuletzt bei trocknen, so darf sein Gewicht nur sehr wenig von dem in Arbeit genommenen Probe abweichen.

Durch Eindampfen des Filtrates, welches durch N waschen des Chininsalzes mit wenig kaltem Wasser noch gemessen vermehrt werden mag, gelangen Beimengungen schiedenster Art zur Anschauung. Die Salze der me übrigen Alcaloïde z. B. würden hier vermittelst dieser „ centration“ zu finden sein.

Auch bei Behandlung des zu untersuchenden Chininsu mit dem oben erwähnten Gemisch von Chloroform und Al würden die meisten hier etwa in Betracht kommenden ganischen Substanzen, z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Ammo salze, Calciumphosphat, ungelöst bleiben. Es ist viel ums licher, durch Verbrennung auf anorganische Stoffe zu p weil das Chininsulfat zunächst nur verkohlt und erst wiederholter Befeuchtung mit Salpetersäure ganz verbr Gewisse organische Körper, welche beigemengt sein kön würden bei der Verdünnung der Auflösung des Salz Chloroform-Alcohol mit Wasser eine Trübung veranlassen saure Reaction darbieten, wie z. B. Stearinsäure.

Manche organische Stoffe färben concentrirte Schwefel oder Salpetersäure in der Kälte, das Chininsulfat aber nicht. S Veratrin werden durch Schwefelsäure roth, Zucker sehr schwarz; Brucin und Morphin rufen in Salpetersäure, wenn sie in geringsten Spuren dem Chinin beigemengt w rothe Färbung hervor. Morphin ist ausserdem durch di Chininum hydrochloratum (§ 155) angedeuteten Kennzeiche finden, ebenso Strychnin vermittelst der bei demselben führten Reactionen. Die genauere Nachforschung lässt durch die oben erwähnte „Concentration“ sehr versch auch in der Weise, dass man z. B. das Chinin umgekehr einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Wassers handelt und den Rückstand prüft.

Nachdem durch die gewöhnlichen Reagentien auch Abwesenheit von Chlorüren und Nitraten erwiesen ist, wi Hülfe der unter Chinin (§ 150) angeführten Reactionen d than, dass dieses Alcaloïd und zwar als *neutrales* Sulfat vo

Um endlich noch auf die Sulfate des Cinchonins, Ci nidins und Conchinins zu prüfen, stützt man sich auf die geri Löslichkeit des Chininsulfates einerseits und auf die Lei keit, mit welcher Chinin in Ammoniak übergeht. Schüttel neutrales Chininsulfat bei ungefähr 15° mit einer zur Lö bei weitem nicht zureichenden Menge Wasser und lässt

n Schütteln eine Stunde lang stehen, so ist im Filtrate enig Chininsulfat, nämlich ungefähr $^1/_{800}$, enthalten.

ropft man Ammoniak zu, so entsteht je nach der Contion desselben ein Niederschlag oder nicht; im erstern aber kann das Chininhydrat immerhin nur so wenig be-, dass es von etwas reichlicher zugesetztem Ammoniak wielar gelöst wird.

nthielt das zu prüfende Präparat auch Sulfate des Cinns und Cinchonidins, so müssen dieselben in der Lösung ch vorhanden sein, und nach Zusatz von Ammoniak eine Fällung veranlassen, welche sich nicht wieder oder doch einer sehr grossen Menge Ammoniak löst. Nimmt man g Chininsulfat, das mit 10 Th. Wasser in angegebener geschüttelt werde, 5 cc Filtrat, so muss dasselbe auf von 7 cc Ammoniak von $0_{,96}$ spec. Gew. klar bleiben alsbald klar werden. Da das Conchininsulfat schwerer ist, so könnte dasselbe bei dieser Behandlung vielleicht hen werden; man prüft daher einen andern Theil des tes, von welchem 5 cc vorweg genommen worden waren, nigen Tropfen weingeistiger Jodkaliumlösung. Bei Anwet von Conchinin entsteht eine Trübung, indem sich körnionchinin-Hydrojodat ausscheidet, welches erst in 1250 Th. er von 15° löslich ist. Auch können Conchininsulfat nebst oninsulfat dadurch erkannt werden, dass man 1 g des sserten Präparates bei 15° mit 15 cc alcoholfreien forms schüttelt und 10 cc des Filtrates verdunsten lässt. s neutrales Chininsulfat hinterlässt nicht über 35 mg Rück-, während die Sulfate des Cinchonins und Conchinins so ich von Chloroform aufgenommen werden, dass der Verfungsrückstand weit höher ausfallen müsste, wenn dieselben end erheblicher Menge vorhanden wären; sie bleiben dann morphe Masse zurück, während die geringe Menge des Chloroform gelösten Chininsulfates krystallisirt.

Zieht man das in obiger Weise auf Cinchonin und Conchinin suchte Sulfat nochmals bei 15° mit derselben Menge Chlon aus, so bleibt fast alles Cinchonidinsulfat ungelöst k. Man schüttelt nach dem Abdunsten des Chloroforms erartigen Rückstandes mit 10 cc Wasser und gibt zu 5 cc Filtrates 7 cc Ammoniak ($0_{,96}$ spec. Gew.), worauf ein rschlag von Cinchonidin entsteht, wenn dieses Alcaloïd anden war.

Zur Bestätigung kann eine andere Probe des Präparates 00° getrocknet, mit kleinen Mengen alcoholfreien Chlorovon den Sulfaten des Cinchonins und Conchinins behierauf das zurückbleibende Gemenge von Sulfaten des

Chinins und Cinchonidins in angesäuertem Wasser gelös durch Ammoniak gefällt werden. 5 g des getrockneten N schlages werden dann in 25 cc einer Weinsäurelösun bracht, welche 2,5 g der Säure enthält, worauf nach Tage ein etwaiger Rest des Conchinins als Tartrat herauskr lisirt. Wird alsdann das Filtrat erwärmt und sehr genau letzt durch Schütteln mit Calciumcarbonat neutralisirt, so stallisirt sofort nach dem Erkalten Cinchonidintartrat h während Chinintartrat vorerst noch gelöst bleibt.

Wären dem Chininsulfat die übrigen Chinabasen in Zustande beigemengt, so würden sie bei der Auflösun Sulfates in heissem Wasser zurückbleiben. Auf ihre Anw heit würde man ferner aufmerksam durch die stark alca Reaction, welche das Präparat kochendem Wasser mitt müsste, wenn es freie Chinaalcaloïde enthielte. Chinin welches man auf einen mit Weingeist befeuchteten St rothes Lakmuspapier streut, verändert dessen Farbe wenn man aber dem Salze auch nur 3 pC Cinchonin bein so ist das Reagenspapier nach dem Abdunsten des Weing stark blau; selbst bei 1 pC Cinchoningehalt tritt die Blaufä noch ein, wenn das Papier schliesslich mit Wasser sc befeuchtet wird. Eine solche Waare müsste man ferne etwas Kalkmilch zur Trockne bringen, den Rückstand mit geist auskochen und die nach dem Verdunsten des Alc bleibenden getrockneten Alcaloïde wiederholt mit kleinen gen Aether ausziehen, wobei das Cinchonin (nebst etwas chonidin) zurückbliebe.

Geschichte. PELLETIER und CAVENTOU gaben 182 Anstoss zur Fabrication dieses Salzes.

§ 154. SAURES CHININSULFAT. — CHININUM BISULFURICUM.

Darstellung. 3 Th. neutrales Chininsulfat werden be in 15 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Th. verdünnter Schw säure (sp. G. 1,115) gelöst, nöthigenfalls sogleich filtrirt u die Kälte gesetzt.

Zusammensetzung.	Chinin	324	59,12
	SO^4H^2	98	17,89
	7 OH^2	126	22,99
$SO^4H^2, C^{20}H^{24}N^2O^2 + 7\,OH^2$		548	100,00

Eigenschaften. Dieses Sulfat bildet leicht sehr ansehn Prismen des rhombischen Systems, welche jedoch schon

hre Durchsichtigkeit verlieren und über Schwefelsäure ^{2} abgeben. Das letzte Mol. Wasser entweicht bei 100 °. eichter verwittert das aus heissem Weingeist anschiessende Im Glasrohr schmilzt es bei 78 °, wird jedoch nach Verung des Krystallwassers wieder fest.

s liefert bei 13 ° mit 11 Th. Wasser eine stark sauer rede und besonders in der Kälte schön fluorescirende keit. In Weingeist ist es weniger löslich als das neutrale

wässeriger Lösung wird das Bisulfat durch das Sonnen-Chinicinsalz übergeführt, was aber weit langsamer eral als bei der Lösung des neutralen Sulfates. Das saure gibt erst nach wochenlanger Einwirkung des Sonnens eine dunkelbraune Lösung, worin alles Chinin umdelt ist.

Venn man das Bisulfat bei 100 ° entwässert, was in offeSchälchen ohne Schmelzung erfolgt, so wird es bei 135 ° Schmelzung in Chinicinbisulfat übergeführt. Etwas weiter wird es gelb, dann roth, verkohlt endlich und stösst othen Dampf weit schöner aus, als die übrigen Chininsalze. das Chinicinbisulfat in wenig Wasser gelöst mit Calciumnat digerirt wird, so krystallisirt aus dem neutralen Filnach kurzem neutrales Sulfat, welches mit Ammoniak geund mit Aether aufgenommen wird. Weitere Reinigung ich erreichen, indem man das Chinicin in Form von oder Oxalat aus Chloroform oder Alcohol umkrystallisirt. einstem Salze durch Ammoniak wieder gefällt und mit r aufgenommen, bleibt das *Chinicin* doch immer nur als gelbliche, unkrystallisirbare, wasserfreie Masse zurück, e schon bei 60 ° schmilzt und sich in höherer Temperatur und mehr dunkel färbt und sich dem *Chinoïdin* nähert.

Das Chinicin schmeckt bitter, reagirt alcalisch, zieht Kohlenan, verhält sich zu Chlorwasser und Ammoniak dem und Chinidin ähnlich, wird aber nicht so schön grün. gen nehmen die Chinicinsalze auf Zusatz von Säuren keine escenz an. Das Chinicin ist procentisch gleich zusamment wie das Chinin, dreht aber rechts.

Vird die Auflösung des Chininbisulfates in heissem Wein-(0,830 sp. G.) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so man in der Kälte eine Gallerte, welche sich von der gkeit getrennt und auf einer porösen Unterlage genet allmählich in Kryställchen von der Zusammensetzung $^{24}N^2O^2$, $2\,SO^4H^2 + 5\,OH^2$ umwandelt, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen, doch am Lichte braun werden.

Das Chinin bildet also, vom Krystallwasser abgesehen, gende 3 Sulfate:

(a) $SO^4H^2 (C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$ Dichininsulfat,
(b) $SO^4H^2 \; C^{20}H^{24}N^2O^2$ Monochininsulfat,
(c) $(SO^4H^2)^2 C^{20}H^{24}N^2O^2$ Chininbisulfat.

Da die Schwefelsäure zweibasisch ist, so muss das Salz als neutrales Sulfat aufgefasst werden, womit auch im Einkla steht, dass das Nitrat nach der Formel $NO^3H, C^{20}H^{24}N^2O^2+$(zusammengesetzt ist, und dass das Chlorwasserstoffsäure-S $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H Cl sich ebenfalls als neutrale Verbind erweist.

Das Sulfat (b) ist demnach als saures Salz zu bezeich und (c) als ein übersaures. Man hatte bis 1854 das Mol des Chinins = $C^{10}H^{12}NO$ gesetzt, so dass hiernach das S $SO^4H^2(C^{10}H^{12}NO)^2$, welches identisch mit dem obigen S (b) ist, als neutrales Sulfat erschien und folgerichtig das Salz als *basisches* bezeichnet werden musste. Noch jetzt wir der Praxis diese Ausdrucksweise oft gebraucht.

Zu Gunsten der Halbirung der Formel des Chinins li sich anführen, dass es z. B. ein gut krystallisirbares $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 H Br gibt, und dass die Verbind $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 H Cl sich mit $PtCl^4$, mit $HgCl^2$ und Zn Cl gut krystallisirenden Salzen vereinigt. In diesen Fällen kö als Formel des Chinins $C^{10}H^{12}NO$ angenommen werden. V Cinchonin sind entsprechende Doppelverbindungen eben bekannt; da aber seine Formel: $C^{20}H^{24}N^2O$ untheilbar ist empfiehlt sich auch für diejenige des Chinins die H rung nicht.

§155. SALZSAURES CHININ. CHININUM HYDROCHLORAT

Darstellung. Man löst 89 Th. neutrales Chininsulfa 1400 Th. heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen dünnter Schwefelsäure und mischt 24,4 Th. Chlorbaryum löst in 36 Th. heissem Wasser zu. Bei der Abkühlung kry lisirt salzsaures Chinin heraus und die abgossene Mutterla liefert beim Eindampfen noch mehr davon. Rührt man Cl mit 12 Th. heissem Wasser an und neutralisirt mit verdün Salzsäure (1,060), so erhält man dasselbe Salz.

Zusammensetzung.	Chinin	324,0	81,72
	H Cl	36,5	9,20
	$2\,OH^2$	36,0	9,08
$C^{20}H^{24}N^2O^2HCl + 2\,OH^2$		396,5	100,00

igenschaften. Das salzsaure Chinin bildet weiche Krystall- welche in gelinder Wärme etwas verwittern; sie lösen sich ' in 34 Th. Wasser zu einer neutralen *nicht fluorescirenden* keit auf, welche auch durch Zusatz von freien Säuren luorescirend wird.

'ohl aber tritt dieses einigermassen bei starker Verdün- nit Wasser ein. Setzt man jetzt Salzsäure zu, so ver- det die Fluorescenz, kann aber durch weitern Wasser- wieder hervorgerufen werden.

ei Siedhitze nimmt das Wasser sein gleiches Gewicht des auf. Dasselbe löst sich in 3 Th. Weingeist von $0{,}_{830}$ Th. auch reichlich unter Wasserabscheidung in Chloroform; ssert man das Salz, so genügt bei 15° schon das gleiche ht Chloroform zur Lösung. Am Licht wird dieses Salz eichter und stärker braun, als das neutrale Sulfat welches e 10 pC weniger Chinin enthält.

rüfung. Durch die bei Chinin (§ 150) angegebenen onen wird die Anwesenheit von Chinin, ausserdem die senheit von Baryum und von Schwefelsäure festgestellt alzsäure nachgewiesen.

Iit Salpetersäure ($1{,}_2$ sp. G.), oder concentrirter Schwefel- darf das Salz sich höchstens sehr schwach gelblich, aber roth färben. Letzteres würde z. B. bei Gegenwart von iin oder Brucin der Fall sein. Auf Morphin wird fer- ich in folgender Art geprüft. Man schüttelt das Salz iner zur Lösung nicht völlig genügenden Menge Chlor- r. Sollte sich hierbei eine Spur von Färbung zeigen, so nan allmählich mehr Chlorwasser zu und erhält bei völ- Reinheit des salzsauren Chinins eine farblose Lösung. mselben auch nur ein halbes Procent Morphinhydrochlorat nischt, so entsteht eine schwach aber unverkennbar gelbe ig und bei grösserem Morphingehalte färbt sich das nicht e Präparat selbst gelb. Diese Prüfung muss in kürzester Zeit führt werden, weil bei längerem Stehen mit Chlorwasser hininsalze sich auch gelb färben. Man beobachtet die igen von oben in Reagensröhrchen blickend, welche auf er Unterlage stehen, und vergleicht einerseits das als ens angewendete Chlorwasser, welches in so geringer e keine Färbung zeigt, und anderseits eine Probe Chlor- er, mit dem man eine Spur Morphin oder Morphinsalz elt.

'erner löst man etwas des zu prüfenden Salzes in Wasser, einen Tropfen Salzsäure zu und hierauf einige Tropfen frisch dargestellten Gemenges von Ferridcyankalium und chlorid (§ 137); die gelindeste Erwärmung ruft sogleich

einen blauen Niederschlag hervor, sofern Morphin vorh
ist. Bei *längerem Stehen* jedoch zeigt sich ein solcher
wenn kein Morphin vorhanden ist.

§ 156. CHININVALERIANAT. — CHININUM VALERIAN

Darstellung. Man reibt 3 Th. Chinin mit 20 Th. W
an, fügt 1 Th. Baldriansäure ($0{,}_{934}$ sp. G.) und 50 Th. W
bei und digerirt unter Umrühren bei 80°, indem man nö
falls noch etwas Chinin zusetzt, so dass eine geringe
desselben ungelöst bleibt. Das Filtrat gibt beim E
Krystalle, von denen man die Mutterlauge abgiesst u
willig weiter verdunsten lässt oder sie zuerst bei höchste
etwas concentrirt. Erfolgt dieses rasch und bei höherer Temp
so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und ein Theil des
scheidet sich in Form öliger Tropfen aus, welche erst nac
Erkalten krystallinisch erstarren, während sonst schö
gebildete, farblose Krystalle erhalten werden.

Zusammensetzung.	$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	7
	$C^5H^{10}O^2$	102	2
	OH^2	18	
	$C^{20}H^{24}N^2O^2.C^5H^{10}O^2 + OH^2$	444	10

Ein Salz von höherem Wassergehalt wird auf obi
durchaus nicht erhalten.

Eigenschaften. Das Chininvalerianat bildet glä
dünne, sehr schwach nach Baldrian riechende Krystalltaf
triklinischen Systems, welche schon bei ungefähr 80° firn
zusammensintern, bei 100° das Wasser abgeben, auch
Säure zu verlieren beginnen und sich dann in Wasse
mehr vollständig auflösen; ein Theil des Chinins bleibt
zurück. Bei 120° kann der Gewichtsverlust des Salze
14 pC erreichen.

Bei 20° erfordert das Salz 70 Th. Wasser zur Auf
bildet aber leicht übersättigte Lösungen. Dieselbe
neutral und trocknen oft in dünner Schicht schon bei
20° in offener Schale oder über Schwefelsäure zu
stark nach Baldriansäure riechenden Firnisse ein, welch
nicht wieder vollständig in lauem Wasser auflöst. — In
geist ist das Chininvalerianat sehr leicht löslich und s
sich beim Verdunsten in Tropfen aus, welche nicht gut k
lisiren.

rüfung. Beim Erwärmen des Salzes mit ein wenig Sal-
ure scheiden sich Tropfen von Valeriansäure ab; in der
nten Lösung ist die Gegenwart des Chinins nach § 150
e Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure nach-
n. Auch die Bestimmung des Wassergehaltes des Sal-
von Wichtigkeit, weil angeblich ein Chininvalerianat mit
= 33,6 pC Krystallwasser bestehen soll. Das offici-
alz darf beim Verweilen im Wasserbade während eines
nicht mehr als 4 bis 5 pC verlieren.

schichte. Dieses Salz wurde 1843 durch den Prinzen
BONAPARTE dargestellt und empfohlen.

§ 157. CHININTANNAT. — CHININUM TANNICUM.

wässerige Lösung des Chinins wird durch wässerige
irelösung stark getrübt, so lange in 45 000 Theilen der
mindestens noch 1 Theil Chinin vorhanden ist. Bleibt
m Überschusse, so fällt das Tannat grau grünlich, das
schwach grün aus; Gerbsäure nimmt bei Gegenwart des
es ebenso gut diese Färbung an, wie unter dem Ein-
norganischer Basen.

bsaures Chinin ist in der Kälte in verdünnten Säuren
g löslich, dass es aus den in Wasser gelösten Chinin-
iedergeschlagen werden kann. Von Gerbsäure selbst
jedoch reichlich aufgenommen.

Iol. Chinin wird aus seiner Lösung als Sulfat durch
Gerbsäure nicht vollständig gefällt, sondern erst durch
ns 3 Mol., also 1 Mol. neutrales Chininsulfat (= 890)
Mol. (= 1932) Gerbsäure. Man löst 20 Th. Gerb-
200 Th. kaltem Wasser und lässt durch ein Filtrum
hininsulfat dazu tropfen, welche mit Hülfe der eben
enden Menge Essigsäure im dreissigfachen Gewichte
Vassers gelöst worden waren. Die vom Niederschlage
sene Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, ohne jedoch
e Reaction aufzuheben, liefert noch mehr Tannat. Man
den Niederschlag auf einem eisenfreien Filtrum und
hn mit wenig Wasser ab. Nach dem Abtropfen wird
nkler Stelle ausgebreitet und bei 30° bis 40°, ganz
rst kurze Zeit bei 100° getrocknet.

ammensetzung. Der Darstellung gemäss könnte sich
für das trockene Salz folgendermassen ergeben:

$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	25
$3(C^{14}H^{10}O^9)$	966	75
	1290	100

Es bleibt jedoch noch zu beweisen übrig, ob das
eine bestimmte chemische Verbindung ist; in lufttrock
stande enthält es Wasser.

Abweichende Vorschriften der Landespharmaco
daher bei der Darstellung unbedingt einzuhalten.

Eigenschaften. Das aus Chininsalzen gefällte g
Chinin ist ein lockeres Pulver mit einem Stich in
Es wird, einmal getrocknet, von kaltem Was
sehr wenig aufgenommen; in etwa 50 Theilen k
Wassers ballt es sich anfangs zusammen und löst s
zu einer klaren, in der Kälte sich trübenden Flüssig
etwas längerer Einwirkung des heissen Wassers sch
jedoch Chinin ab. Ziemlich reichlich ist das Tanna
warmem Glycerin löslich, wenig in kochendem W
Aether, Chloroform. Die weingeistige mit Wasser
Auflösung fluorescirt deutlich und wird auf Zusatz v
chlorid blauschwarz. In Säuren ist das gerbsaure C
lange es feucht ist, besonders in der Wärme leicht lö
fällt bei der Neutralisation, wie auch auf reichlichen Z
Salmiak und manchen andern leicht löslichen Salze
heraus. Ammoniak, Kali oder Naton, nicht die C
färben das Tannat unter Abscheidung von Chinin sc
Übergiesst man es mit Chlorwasser (oder Jodwasser)
etwas Ammoniak bei, so entsteht nicht die grüne F
Thalleiochins, sondern wegen der Gerbsäure eine
übergehende schön rothe Färbung (§ 109). Im Glas
hitzt gibt das Tannat rothen Theer (p. 408).

Prüfung. Man überzeugt sich, dass das Präpara
tem Wasser nur in höchst geringer Menge löslich ist
das Filtrat keine anderen Säuren als Gerbsäure entl
das Chinin zu bestimmen, reibt man das Tannat mit
pelten Gewichte Aetzkalk und Wasser zu einem ste
trocknet denselben im Wasserbade, pulvert den Rücks
kocht ihn mehrmals mit Chloroform aus. Das beim V
zurückbleibende Alcaloïd ist zu wägen und qualita
§ 150 zu prüfen.

Geschichte. Seit 1831 in Gebrauch.

§ 153. CHININHALTIGES EISENCITRAT. — CHIN FERRO-CITRICUM.

In den Verbindungen des Eisens mit nicht flüch
ganischen Säuren entsteht in wässeriger Lösung dur

n Niederschlag. Aus einer Auflösung von Eisencitrat :h das Chinin kein Eisenhydrat, sondern das Alcaloïd ıgsam aufgenommen; beim Eindampfen der Flüssigkeit in amorpher, in Wasser löslicher Rückstand, welcher introcknen dünner Schichten auf Glas oder Porzellan enden Schuppen erhalten wird.

solches Präparat schreibt z. B. Pharmacopoea Germa-r, indem sie 6 Th. Citronsäure mit 3 Th. Ferrum pul- und 100 Wasser unter Umrühren und Digeriren und Th. eindampfen, in der filtrirten Flüssigkeit 1 Th. Chinin und dieselbe weiter zur Syrupconsistenz bringen lässt. nin fällt man am besten aus der entsprechenden Menge .) Sulfat durch Ammoniak, wäscht es aus und setzt es ıcht zu. Das bei dieser Darstellung anfangs gebildete lz oxydirt sich während der Arbeit theilweise zu Ferri- Durch das Chinin wird wohl letzteres zerlegt, jedoch senhydrat ausgeschieden.

das Chinin zu bestimmen, löst man das Präparat in varmem Wasser, setzt Barytwasser bis zu schwach al-r Reaction zu, erwärmt kurze Zeit und filtrirt. Der Filtrum selbst getrocknete Rückstand gibt an warmen das Chinin ab. Um auch auf Cinchonin zu prüfen, nan den mit Aether ausgezogenen Rückstand mit viel st aus, lässt denselben verdunsten, löst das zurück-e Alcaloïd in möglichst wenig verdünnter Essigsäure : mit Ammoniak und prüft das ausgeschiedene Alcaloïd e Löslichkeit in Aether; Cinchonin würde von demsel-ht gelöst werden.

§ 159. CHINOÏDIN.

rstellung. Nachdem in der bei Chininsulfat § 152 angege- 'eise dieses Salz auskrystallisirt ist, enthält die Mutterlauge ringen Resten desselben die Sulfate der übrigen krystalli- Basen und des amorphen Alcaloïds. Durch Zusatz von m Natrium-Tartrat kann daraus das schwerlösliche wein-ıchonidin abgeschieden werden, aus dem Filtrate vermittelst ıre der grösste Theil des Chinidins (Conchinins) als Bi- Die dunkelbraune Flüssigkeit liefert endlich auf Zusatz moniak das amorphe Chinoïdin, gemengt mit mehr oder ansehnlichen Mengen krystallisirbarer Alcaloïde. Der hlag wird mit warmem Wasser durchgeknetet, bis er mehr abgibt, noch warm in Stangen oder Platten ge-nd in gelinder Wärme ausgetrocknet.

Dieses rohe Chinoïdin kann einer weitern Reinigu
worfen werden, indem man von der Eigenschaft sein
ausgeht, durch mässig concentrirte Auflösung von
thiosulfat (§ 220) nicht niedergeschlagen zu werden.
zu diesem Ende 320 g rohes Chinoïdin in einem Liter
Salzsäure ($36_{,5}$ H Cl in 1000), macht nöthigenfalls
alcalisch und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwa
wenn sie sich kupferhaltig und eisenhaltig erweisen so
Zusatz von 124 g Natriumthiosulfat (unterschwefeligsa
trium) in gleich viel Wasser scheidet sich ein dunke
Syrup ab, welcher sich bei ruhigem Stehen während
Tage noch etwas vermehrt. Die klare Flüssigkeit w
durch ferneren Zusatz von Thiosulfat nicht mehr gefä
die leichte Trübung verschwindet bei Verdünnung mit
Man schlägt nun aus derselben das Chinoïdin mit A
nieder, wäscht es aus und trocknet es im Wasserba
in dieser Art erhaltene braune Pulver, ungefähr $^1/_3$
materiales betragend, gibt etwa 70 pC an Aether ab.

Zusammensetzung. Das Chinoïdin ist noch nicht
Form erhalten worden. Gegenwärtig besteht das
Präparat fast ganz aus dieser amorphen Base, deren
Färbung nicht ganz zu beseitigen ist. Während die
es heutzutage versteht, die krystallisirbaren Alcaloïde
geringe Reste aus dem Chinoïdin abzuscheiden, kame
herer Zeit z. B. Präparate mit 40 pC Chinidin vor; ka
sich gegenwärtig noch ausnahmsweise Chinoïdinsorten
erhebliche Mengen von Conchinin oder der andern B
halten. Häufiger dürften wohl Chinicin und Cinchon
handen sein, welche sich im Laufe der Fabricatio
mögen. Neutrale Auflösung des rohen Chinoïdins in
gibt auf Zusatz leichter löslicher Salze verschiedenster
schwarzen Niederschlag, welcher nicht selten *Chinovi*
das in Aether übergeführt werden kann, wenn der Nie
mit ungesäuertem Wasser und Aether geschüttelt wird

Eigenschaften. Das gewöhnliche käufliche Chinoï
eine fast schwarze, in der Kälte glänzend muschelig b
Masse, welche meist unter 100° erweicht; auch das
braune Pulver ballt sich leicht zusammen. In Weing
$0_{,810}$ sp. Gew. und verdünnten Säuren ist es leicht lös
weingeistige Lösung reagirt alcalisch. Die Lösung i
wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, z. B. Kochs
triumnitrat, ausgefällt, indem amorphes Chinoïdinsalz n
und die Salze der krystallisirbaren Basen, welche n
handen sein können, als weniger gefärbte Schicht in A

und daraus auch wohl noch zu gute gemacht werden
Eine ähnliche Theilung tritt ein, wenn man die alco-
Auflösung von 16 Th. Chinoïdin mit 5 Th. Schwefel-
on 1,830 sp. G. versetzt, welche mit starkem Weingeist
t war; das Chinoïdinsulfat bildet einen schweren brau-
der bei Anwendung des nach den obigen Angaben ge-
n Chinoïdins hellbräunlichen Syrup.

s Chinoïdin liefert eine amorphe, dem Herapathit (siehe
insulfat § 417) entsprechende Verbindung, welche sich
hon in 6 Th. kalten Weingeistes (0,830 sp. G.) auflöst.
lüssigkeit gibt mit der geringsten Menge Monochinin-
aurem Sulfat) sofort einen Niederschlag von Herapathit,
bei genügender Menge der Chinoïdinlösung alles Chinin
Dieses *Reagens auf Chinin* wird in nachstehender Art
. 2 Th. des rohen Chinoïdins zerreibt man mit Bimstein
nd, zieht mit Aether aus, gibt mit Weingeist verdünnte
Schwefelsäure dazu bis zur Neutralisation, worauf
ch genau dieselbe Menge Schwefelsäure zusetzt. Durch
hung mit 1 Th. Jod, gelöst in 20 Th. Wasser, welches
dkalium enthält, entsteht ein bei 15° gelber, bei 15°
mehr rother und bei 30° erweichender Niederschlag
noïdin-Herapathit, welchen man mit Wasser auswäscht
25° trocknet.

von demselben abgegossene Flüssigkeit, vermittelst
iger Säure entfärbt und mit Natron übersättigt, gibt an
Chinoïdin ab.

ifung. Das Chinoïdin muss in verdünnten Säuren und
geist (0,830 sp. Gew.) vollkommen löslich sein und darf
ser nichts abgeben. Manche anorganische Beimengun-
den schon hierbei zurückbleiben, andere sich zu er-
geben, wenn eine Probe verbrannt wird, was allerdings
erst langsam von statten geht. Man verkohlt zuerst
e, befeuchtet den Rückstand mit Wasser, trocknet und
f's neue. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Ver-
tropft man zuletzt etwas Salpetersäure auf die Kohle
ilt schliesslich einen Rückstand, der sich weiter unter-
ässt. Nicht ganz selten ist derselbe schon kupferhaltig
worden; das Kupfer scheint in Form einer organi-
erbindung in das Chinoïdin zu gelangen, welche leicht
her aufgenommen wird.

Chinoïdin wird von den Fabriken von sehr wechseln-
haffenheit geliefert; es eignet sich nicht zur Reinigung
maceutischen Laboratorium und ist auch einer befriedi-
Prüfung so wenig zugänglich, dass es kein eigentlich
nswerthes Heilmittel darstellt.

Der Name *Quinetum* (dem Ausdrucke Arbore sprechend gebildet) ist dem Präparate beigelegt worden erhalten wird durch Fällung der Auszüge indischer F Cinchona succirubra mit Natron. Diese Cinchone Mehrzahl der Chinaalcaloïde zu enthalten; der nach de nen pulverige, nur schwach gelbliche Niederschlag be verhältnissmässig billigem Preise, wie angenommen w sere Heilkraft als eines der Alcaloïde allein.

Geschichte. SERTÜRNER gab 1829 eine sehr um Vorschrift zur Darstellung eines braunen, amorphen A aus Calisaya-China, welches er *Chinioïdin* nannte und heilkräftiger hielt als das Chinin. Der Name ist seithe oben geschilderte Präparat üblich geworden.

§ 160. CINCHONIN.

Darstellung. Bei der Fabrication des Chinins dem Gemenge der Alcaloïde mit Gyps und Kalk dur geist auch das Cinchonin ausgezogen. Wenn es reic handen ist, so kann ein Theil desselben schon beim aus der Auflösung herauskrystallisiren, indem es sich i so wenig löst, dass bei 17° über 100 Th. Weing 0,830 sp. G. erforderlich sind, um 1 Thl. Cinchonin aufz während das Chinin nur sein dreifaches Gewicht Wei anspruch; auch die übrigen Chinaalcaloïde sind in leichter löslich als das Cinchonin. Da aber die hier in kommenden Chinarinden in der Regel, neben ande weniger als 2 pC Cinchonin enthalten, so bleibt grösstentheils bei der Darstellung des neutralen Chi in der Mutterlauge, weil das Cinchoninsulfat bei 17° fähr 70 Th. Wassers gelöst bleibt, das entsprechend salz hingegen nahezu 800 Th. Wasser zur Auflösun Aus der vom schwefelsauren Chinin getrennten M fällt nach Zusatz von neutralem Natriumtartrat weinsa chonidin heraus, dessen Abscheidung sich gewöhnl lohnt und sehr vollständig erreicht wird, da das Ci tartrat $C^4 H^6 O^6 \, 2 \, C^{20} H^{24} N^2 O + 2 \, OH^2$ bei 17° über Wasser bedarf, während die Tartrate des Cinchonins u dins sich schon in 30 bis 40 Th. auflösen.

Seltener kommt in den für die Chininfabrication vorzugten Rinden so viel Conchinin vor, dass es der M ist, auch dieses noch, durch Jodkalium, abzuscheid Cinchonin wird schliesslich durch Natron gefällt, de

aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, die Kry- iit wenig Weingeist gewaschen und in neutrales Sul- wandelt. Dieses Salz unterwirft man durch Umkry- :n aus Wasser weiterer Reinigung, fällt das Cinchonin Auflösung mit Ammoniak und lässt es schliesslich aus ist krystallisiren. Der geringe Werth des Cinchonins ner Salze erlaubt nicht, Rinden fabrikmässig eigens auf : zu verarbeiten; es ist immer nur Nebenproduct bei rstellung des Chinins.

sammensetzung.			
	20 C	240	77,9
	24 H	24	7,8
	2 N	28	9,1
	O	16	5,2
	$C^{20}H^{24}N^2O$	308	100,0

s Cinchonin ist nicht im Stande, mit Wassergehalt zu isiren.

ch andern Angaben soll das Cinchonin der Formel N^2O entsprechen und von einer in Alcohol leichter lös- 3ase $C^{19}H^{24}N^2O$ begleitet sein.

genschaften. Das Cinchonin bildet Krystalle des mono- en Systems, welche sich bei 220° zu verflüchtigen be- und im Gasstrome in langen Nadeln sublimirt werden ; sie lassen sich bei ungefähr 250° schmelzen, doch ıld Zersetzung ein. Dieses Alcaloïd bedarf zur Auf- weit grössere Mengen der verschiedenen Flüssigkeiten Chinin und die andern Chinabasen. So sind für 1 Th. ıin bei 17° erforderlich: 3700 Th. Wasser, 370 Th. 280 Th. reines Chloroform, 120 Th. Weingeist von . G. und nicht viel mehr Aceton.

ch in Alkalien und in kochendem Wasser ist das Cin- nicht erheblich leichter löslich als in kaltem Wasser, aus kochendem Wasser nicht krystallisirt zu erhalten ; Chinin.

: wässerige Lösung des Cinchonins reagirt alkalisch, :t bitter und zeigt keine Fluorescenz, wenn sie ange- wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze die Polarisationsebene nach rechts; der Betrag der Ab- ist bei gleichen Mengen des Alcaloïdes je nach der les Lösungsmittels, auch wenn demselben kein Drehungs- en zukommt, verschieden.

rch Brom oder Chlor und Ammoniak können in Lösungen chonins keine Färbungen hervorgerufen werden, über- bietet dasselbe keine einzige characteristische Reaction inchoninsalze werden durch Ferrocyankalium gefällt;

beim Erwärmen löst sich die Verbindung in der Fl
selbst sehr leicht auf und krystallisirt beim Erkalten
während die in gleicher Weise dargestellte entsprechend
verbindung amorph ausfällt.

Das Cinchonin ist in trockenem und befeuchtetem Z
sowie in wässeriger Lösung dem Lichte gegenüber
ständiger als das Chinin und bräunt sich nur äusserst
Die wässerige Auflösung des Cinchonins wird, im Ge
zu derjenigen des Chinins, nicht gefällt durch Quecksilb
und Sublimat.

Prüfung. Man glüht Cinchonin mit etwas Zuc
fein geschnittener Baumwolle und erhält den rothen
welcher für die Gegenwart einer Chinabase spricht.
giesst man das Cinchonin mit etwas concentrirter Salpe
so darf sich dieselbe nicht färben und die mit Wa
dünnte Auflösung darf nicht fluoresciren. Schon hier
die Anwesenheit von Chinin und Conchinin ausgeschlos
dem Cinchonin gleich zusammengesetzte Cinchonidin,
nicht fluorescirt, ist durch grössere Löslichkeit in Ae
schieden (siehe bei Cinchoninsulfat). Seine Darstel
übrigens so umständlich, dass es kaum jemals dem C
beigemischt wird.

Auf ganz fremdartige Substanzen prüft man das C
ähnlich, wie bei Chinin angegeben.

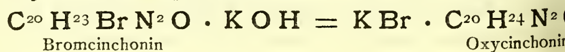
§ 161.

Derivate und Zersetzungsproducte.

Durch Behandlung mit Kaliumpermanganat ents
dem Cinchonin ausser Ameisensäure hauptsächlich d
stallisirbare, in verdünnten Säuren und Alkalien löslic
basische *Cinchotenin* $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,OH^2$.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam bilden sic
zeitig leicht *krystallisirendes Hydrocinchonin* C^{19}
und meist *amorphes Hydrocinchonin* $C^{19}H^{24}N^2O$, da
auch krystallisirt erhalten werden kann.

Versetzt man 1 Mol. salzsaures Cinchonin in W
von $0{,}890$ unter Abkühlung mit 1 Mol. Brom in Alc
wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak *Monobromci*
abgeschieden, welches nach kurzer Zeit krystallinisch an
Durch Kochen mit weingeistigem Kali wird daraus Bro
und *Oxycinchonin* gebildet:



$$C^{20}H^{23}BrN^2O \cdot KOH = KBr \cdot C^{20}H^{24}N^2$$

Bromcinchonin — Oxycinchonin

etzteres wird aus der vom Bromkalium abgegossenen ;keit durch Wasser gefällt und wiederholt mit weinem Kali gekocht, bis alles Brom weggeführt ist. Endlich ıan Kohlensäure in die Auflösung, verdampft zur Trockne, mit heissem Wasser das Kaliumcarbonat und den Rest romkalium aus und krystallisirt das Oxycinchonin aus ol um. Die Mutterlaugen werden hierbei nicht durch ıpfen concentrirt, sondern durch Wasser verdünnt und edergefallene Alcaloïd in wenig heissem Weingeist gelöst, e Auflösungen des Oxycinchonins an der Luft sehr bald werden.

ıs Oxycinchonin krystallisirt ausgezeichnet gut; es ist tisch gleich zusammengesetzt wie das Chinin, aber die ungen des ersteren drehen die Polarisationsebene in ben Sinne wie das Cinchonin und zeigen weder Fluoresoch die Thalleiochin-Reaction (p. 410). Anderseits untern sich jedoch die Salze des Oxycinchonins von denen ıchonins, indem sie weniger gut krystallisiren und durch yankalium nicht gefällt werden; wird Oxycinchonin durch ıiak ausgeschieden, so löst es sich leicht in Aether auf. ähnlicher Weise lässt sich aus dem Cinchonidin ein mit hinin isomeres und in gleichem Sinne wie letzteres dre- *Oxycinchonidin* darstellen.

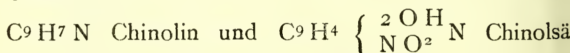
ıf oben angedeutete Art sind auch Bibromcinchonin und inchonin $C^{20} H^{24} N^2 O^3$ zu erhalten.

enn Cinchonin mit dem zehnfachen Gewichte Salpeteron 1,4 spec. Gew. gekocht wird, so beginnt nach einiger ıe stürmische Einwirkung, welche man je nach Bedarf und wieder unterstützt, indem man die übergegangene zurückgiesst. Nach tagelangem Kochen und weiterem von Salpetersäure wird die Flüssigkeit unter Umrühren ken Syrupsconsistenz eingedampft, sobald sie mit Ammonen im Ueberschusse löslichen Niederschlag liefert. Hierd der Syrup allmählich mit so viel Wasser verdünnt, ie Flüssigkeit zehnmal mehr wiegt als das verarbeitete d. Nach einem Tage findet sich in derselben eine anıe Krystallisation von *Chinolsäure* $C^9 H^6 (N O^2) N O^2$, in Wasser, Alcohol, Aether fast unlöslich ist, aber aus trirter heisser Salzsäure mit H Cl verbunden krystallisirt. esen Krystallen wird die Chinolsäure durch viel Wasser ıdig abgeschieden.

e von der Chinolsäure abgegossene Flüssigkeit gibt an noch etwas der erstern ab, worauf sie freiwilliger Verıg überlassen wird. Nach einiger Zeit treten krystalli-

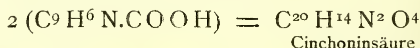
nische Krusten eines Gemenges von *Oxycinchomero* $C^{11}H^{8}N^{2}O^{8}$ und *Cinchoninsäure* $C^{20}H^{14}N^{2}O^{4}$ mit *Cinchomeronsäure* $C^{11}H^{8}N^{2}O^{6}$ auf und weiterhin lie Mutterlauge hauptsächlich noch Krystalle von Cinchon Schliesslich gewinnt man daraus ferner einen in Wasser leicht löslichen basischen Körper $C^{16}H^{18}N^{2}O^{5}$, dessen wasserstoffverbindung eben so gut krystallisirt wie da und Sulfat. Diese Base und ihre Salze reduciren in wä Lösung alkalisches Kupfertartrat so kräftig wie der T zucker. — Die Trennung der oben genannten drei wird erreicht, indem man sie in heisser sehr verdünn petersäure aufgelöst mit Kreide beinahe neutralisirt, nach dem Erkalten das Calciumsalz der Oxycinchomer anschiesst, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Die oxycinchomeronsauren Calcium abgegossene Flüssigkeit, Salzhaut eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, gib einigem Stehen ein Krystallmehl von Cinchomeronsäu Lösung bleibt nun noch hauptsächlich Cinchoninsäur verjagt unter Ersatz des Wassers die Salzsäure aus der keit und gewinnt dann beim Eindampfen Cinchoninsäure, noch Cinchomeronsäure enthält. Aus der heissen wä Lösung des Gemisches beider Säuren fällt auf Zusa Kupferacetat zuerst das hellblaue undeutlich krysta Kupfersalz der Cinchomeronsäure heraus, nach dessen gung durch weitern Zusatz von Kupferacetat in der prächtige dunkelblaue Krystalle des cinchoninsauren erhalten werden.

Diese Producte der Einwirkung der Salpetersäure, Cinchoninsäure abgesehen, gehören einer Gruppe mit einer zweiten mit C^{11} an. In die erstere fällt ausser der säure auch das Chinolin, eine flüchtige flüssige Base, bei der Schmelzung der Chinaalcaloïde mit Kali entst vermuthlich auch im Steinkohlentheer vorkommt. Eine hung des Chinolins und der Chinolsäure ist aus folgend meln ersichtlich:



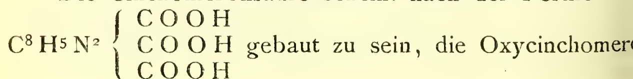
$$C^{9}H^{7}N \text{ Chinolin und } C^{9}H^{4}\left\{\begin{matrix} 2\,OH \\ NO^{2} \end{matrix}\right. N \text{ Chinolsä}$$

Wird die Formel der Cinchoninsäure halbirt, so e sie als Carboxylderivat des Chinolins:



$$2\,(C^{9}H^{6}N.COOH) = \underset{\text{Cinchoninsäure}}{C^{20}H^{14}N^{2}O^{4}}$$

Die Cinchomeronsäure scheint nach der Formel



$$C^{8}H^{5}N^{2}\left\{\begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$$ gebaut zu sein, die Oxycinchomer

$C^8 H^3 (OH)^2 N^2 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$; aus beiden lässt sich vermittelst

mamalgam der Stickstoff in Form von Ammoniak ent- worauf *Cinchonsäure* $C^8 H^8 (OH)^3 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$ erhalten

$$C^{11} H^8 N^2 O^6 \cdot 6H \cdot 3OH^2 = 2NH^3 \cdot C^{11} H^{14} O^9$$

nchomeronsäure Cinchonsäure

iese beiden Säuren sind daher von einem Kohlenwasser- $C^8 H^{11}$ abzuleiten, an welchen sich auch wohl der oben ıte basische Körper $C^{16} H^{18} N^2 O^5$ anreiht.

as mit dem Cinchonin isomere Cinchonidin gibt mit Sal- ıure dieselben Abkömmlinge, wie das Cinchonin.

eschichte. Die Bezeichnung Cinchonino wurde 1812 GOMES in Lissabon einem krystallinischen Präparate gt, dass er aus alcoholischem Extract der Chinarinde ıli abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt hatte. dieses „Cinchonin" basische Eigenschaften besitze, ıte 1820 HOUTOU-LABILLARDIÈRE; PELLETIER und TOU, dessen Beobachtung verfolgend, zeigten alsbald, ie Chinarinden zwei Basen enthalten, welche sie nun als e und Cinchonine bezeichneten. Die Formeln beider ı 1838 von LIEBIG und von REGNAULT sicher gestellt. it dem Cinchonin isomeres Alcaloïd wurde 1847 durch WINCKLER in Darmstadt aus der Rinde von *Cinchona* *ısis* KARSTEN (Maracaibo-China) unter dem Namen *Chini-* erst dargestellt, 1853 von PASTEUR scharf unterschieden s *Cinchonidin* bezeichnet.

62. CINCHONINSULFAT. — CINCHONINUM SULFURICUM.

arstellung. Man zerreibt Cinchonin mit 20 Th. heissem r und tropft bis zur Neutralisation verdünnte Schwefel- lazu; beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des s heraus.

ısammensetzung	$2C^{20}H^{24}N^2O$	616	82,1
	SO^4H^2	98	13,1
	$2OH^2$	36	4,8
	$SO^4H^2 (C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 2OH^2$	750	100,0

igenschaften. Ansehnliche harte glänzende Säulen des

monoklinischen Systems, welche deutlicher alcalisch re
als das Chininsulfat. Sie lösen sich in 80 Th. Wasse
17°, in 14 Th. kochendem Wasser und bilden leicht übers
Lösungen. Das Cinchoninsulfat ist bei 17° in 10 Th.
geist von $0{,}_{830}$ und in weit weniger hochendem Weingei
lich. Bei 100° verliert es das Krystallwasser und lös
dann bei 15° in 60 Th., bei 62° in 22 Th. Chloroform
in Aether.

Löst man das neutrale Cinchoninsulfat in verd
Schwefelsäure und concentrirt die Lösung, so entsteht da
so ganz leicht krystallisirende saure Sulfat oder Monocinc
sulfat $C^{20}H^{24}N^2O, SO^4H^2 + 4OH^2$. Es löst sich sc
der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 14°, erst in 10
absolutem Alcohol. Erhitzt man entwässertes Cinchoninb
während einiger Minuten auf 130°, so verwandelt es
das Bisulfat des *Cinchonicins*. Aus der wässerigen L
desselben wird durch Ammoniak die freie Basis abgesc
und in Aether gelöst. Das Cinchonicin ist amorph, liefer
ein gut krystallisirendes Oxalat.

Prüfung des neutralen Sulfates. Das entwässert
bedarf zur Lösung bei 15° nicht mehr als 60 Th. reines C
form, während das entsprechende Salz des Cinchonidin
erst in 1000 Th. löst. Das freie Cinchonidin ist dagegen
in 76 Th. Aether löslich, unterscheidet sich also in dieser
tung hinlänglich von dem Cinchonin. Da Cinchonidin lin
Cinchonin rechts dreht, so muss eine Beimischung des
im Cinchonin und seinen Salzen sich bei der Bestimmun
Drehungsvermögens kundgeben. Ein Gehalt an Chini
Chinidin (Conchinin) verräth sich durch die Fluorescenz, wo
erinnern ist, dass noch sehr geringe Mengen der beiden l
Alcaloïde die Fluorescenz zu veranlassen im Stande sind

Das Cinchonin und sein Sulfat pflegen im Handel
rein vorzukommen; selten werden sich fremde Stoffe dar
den. Es bietet in seinem Verhalten weniger Eigenthü
keiten dar, als die übrigen Chinabasen, so dass es schw
ist, das erstere überhaupt nachzuweisen, als die letzter
Cinchonin zu unterscheiden.

§ 163.

CONIIN.

Darstellung. Das Coniin ist ausschliesslich in *C*
maculatum L. enthalten und zwar, vermuthlich an Aepfe
gebunden, am reichlichsten, bis zu ungefähr $^1/_5$ pC,

ie ausgereiften Früchtchen. Kraut und Blüthen sind so n Coniin, dass sie sich zu dessen Darstellung nicht eignen.)ereitet vermittelst sehr schwach angesäuertem Weingeist ktract der Früchte, mischt es mit Kalkmilch oder Natron- und unterwirft es sogleich der Destillation.

'as Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt, stark con- 't und mit ätherhaltigem absolutem Alcohol gemischt, :r das Coniinoxalat aufnimmt und Ammoniumsalz zurück- Aus dem Filtrat zieht man den Aether und Alcohol ab, atron bei und führt das Coniin in Aether über. Diese g wird erst im Wasserbade von Aether befreit, hierauf rt man im Ölbade bei 140° in Wasserstoffgas das Co-), indem man die zuerst übergehenden noch gefärbten le beseitigt. Die weitere Reinigung erreicht man durch ystallisiren des Oxalates oder des salzsauren Coniins aus eist. Zuletzt wird das Alcaloïd wieder abgeschieden, mit Aetznatron entwässert und in trockenem Wasserstoff :irt.

usammensetzung.	8 C	96	76,8
	15 H	15	12,0
	N	14	11,2
$C^8H^{14} = NH$		125	100,0

as durch Kochen des Hyoscyamins mit Baryt auftretende lisirbare *Hyoscin* $C^6H^{13}N$ dürfte wohl in naher Beziehung oniin stehen.

igenschaften. Das Coniin ist eine farblose Flüssigkeit 846 sp. G. bei 12,5°, welche in einer nicht sauerstoffhal- Atmosphäre bei 170° unzersetzt siedet. In luftverdünn- aume erfolgt die Verdampfung schon bei gewönlicher :ratur sehr leicht, aber in Berührung mit Luft oder Was- ıpf verändert sich das Coniin rasch; einige Tropfen in Uhrglase verdampfen auf dem Wasserbade ohne Rück- Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, schmeckt nhaltend scharf, an Tabak erinnernd, und ist sehr giftig, auch in geringerem Grade als z. B. das Nicotin. Coniin die Polarisationsebene rechts; in 25 mm langer Säule VILD'schen Polaristrobometers zeigte eine Probe z. B. Ablenkung, eine andere aus derselben Quelle (MERCK) genau gleichen Umständen jedoch nur 2°; Wasser, Al- Chloroform verringern das Drehungsvermögen des Co- Vollkommen von Ammoniak und Wasser freies Coniin nicht alkalisch auf Lakmuspapier, wohl aber das ge- che käufliche Alcaloïd. Erwärmt man dasselbe, so ent-

zünden sich die Dämpfe sehr leicht an der Flamme un nen ruhig fort; auf Chromsäure getropftes Coniin er sich heftig.

5 Th. Coniin nehmen bei + 2° einen Theil Wass die klare Flüssigkeit trübt sich bei Temperaturerhöhu wird schon in der Hand wolkig. Ebenso verhält sich welches man in der Kälte mit Coniin sättigt; bei 1 sich letzteres in 100 Th. Wasser klar. Coniin ist m mit Aceton, Aether, Alcohol. Petroleumäther und kry bares Benzol werden von kaltem Coniin in geringer Men aufgenommen, aber beim Erwärmen trüben sich die M gen, besonders wenn das Alcaloïd nicht absolut wasserf ebenso bei vermehrtem Zusatze der zuerst genannten keit; auch in Chloroform ist Coniin wenig löslich. S kohlenstoff wird durch dasselbe angegriffen; besonder Erwärmen färbt er sich unter Abscheidung von Schwef

Wenn man aus einem Gemisch von gleich viel con ter Schwefelsäure und Salzsäure trockenes Chlorwasser entwickelt und es an einer Porzellanschale auffängt, in eine ätherische Coniinlösung an den Wandungen herum worden war, so färben sich die geringen Mengen des gebliebenen Alcaloïdes grünblau. Diese Reaction geling immer beim ersten Versuch.

Das Coniin verhält sich zu den Salzlösungen der metalle und des Aluminiums dem Ammoniak ähnlich; Silbersalzen entstehende Niederschlag löst sich in über gem, mit etwas Weingeist versetztem Coniin wieder au aber der Niederschlag, welcher in Kupferoxydsalzen e Schüttelt man überschüssiges Coniin mit der Auflösung Kupfersalzes, so enthält das Filtrat kein Kupfer.

Erwärmt man Coniin gelinde mit gepulvertem ent tem Chlorcalcium, so ärystallisiren beim Erkalten lan chloroformhaltigem Alcohol lösliche, luftbeständige Nadel Verbindung des erstern mit Chlorcalcium heraus; man kan das Alcaloïd nicht wohl vermittelst Chlorcalcium entwäs

Befeuchtet man die Wandungen eines Glasgefässes mässig mit Coniin, das man mit Aether verdünnt hat, bl Aether weg, lässt ein wenig Bromdampf in das Gefäs und setzt es auf das Wasserbad, so überspinnt sich da mit zierlichen Krystallisationen von bromwasserstoffsaure niin, welche farblos sind, wenn nicht zu viel Brom ange wurde, und aus Weingeist umkrystallisirt werden könne niin neben einem Tropfen concentrirter Salzsäure unter eine hingestellt, erstarrt bald zu farblosen Krystallen des $N C^8 H^{15}.H Cl$, welche über Aetzkalk getrocknet werden k

r Luft aber zerfliessen und beim Abdampfen unter Fär- der Flüssigkeit zersetzt werden.

)as Coniin löst sehr rasch Schwefel zu einer rothgelben gkeit auf; mit einer Eiweisslösung geschüttelt, erhebt es ls etwas trübe Schicht, welche sich nur äusterst langsam doch ohne eine Coagulation des Eiweisses zu zeigen.

)ie bei 17° gesättigte wässerige Coniinlösung wird selbst em sie ein Jahr lang gestanden, noch stark getrübt durch riges Chlor, Brom und Jod, durch Tannin, Jodkalium- ecksilber, Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Pi- ure.

ı der alcoholischen, nicht in der wässerigen Lösung des uren Coniins erzeugt Platinchlorid einen in Wasser leicht en Niederschlag $(C^8 H^{15} N.H Cl)^2 Pt Cl^4$, welcher aus Wein- n Krystallen erhalten wird.

)as so wenig haltbare Coniin ist in der Receptur nicht m zu handhaben; durch Neutralisation desselben mit vasserstoffsäure (Darstellung bei Bromkalium) erhält man se Krystalle von Coniinhydrobromat $H Br C^8 H^{14} N H$, 60,$_7$ pC Coniin enthalten sind. Dieses farblose, ziemlich ständige Salz scheint berufen zu sein, das freie Alcaloïd er Praxis zu verdrängen.

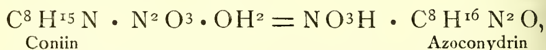
§ 164.

)erivate und Zersetzungsproducte. In der Natur ist das ı, abgesehen von Ammoniaksalzen, auch begleitet von *lconiin* $N \begin{cases} C^8 H^{14} \\ C H^3 \end{cases}$, *Conydrin* und äusserst geringen Men- iner Base von der Formel $N \begin{cases} C^{14} H^{12} \\ H \end{cases}$

ıus 100 kg frischen Blüthen des Conium lassen sich etwa ıus frischen Früchten doppelt so viel Conydrin erhalten. lbe sublimirt im Retortenhalse in farblosen Krystallblättern, das rohe Coniin möglichst langsam im Wasserstoffstrome irt wird. Die Krystalle sind von Coniin durchdrungen, es bei guter Abkühlung noch viel Conydrin abgibt; dieses durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. rystalle des Conydrins schmelzen bei 121° und ver- en schon unter 100° obwohl ihr Siedepunkt bei 224° sie riechen dem Coniin ähnlich und besitzen basische schaften. Die Chlorwasserstoffverbindung des Conydrins llisirt nicht. Das Conydrin $C^8 H^{17} N O$ unterscheidet om Coniin durch einen Mehrgehalt von $O H^2$; wird ersteres

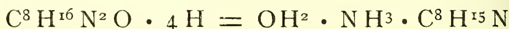
in luftfreier zugeschmolzener Röhre mit 3 Th. Phosphor anhydrid auf 200° erhitzt, so erhält man Coniin, ebenso b handlung mit Natrium. Conydrin wirkt etwas weniger als Coniin.

Wird entwässertes Coniin mit trockenem Salpetrig dampf unter guter Kühlung gesättigt und die Flüssigke Wasser geschüttelt, so erhält man eine nach dem W mit sehr verdünnter Sodalösung neutrale, aromatische, Flüssigkeit, das *Azoconydrin:*



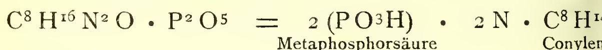
$$\underset{\text{Coniin}}{C^8H^{15}N} \cdot N^2O^3 \cdot OH^2 = NO^3H \cdot \underset{\text{Azoconydrin}}{C^8H^{16}N^2O},$$

Durch Wasserstoff wird dasselbe wieder in Conii wandelt:



$$C^8H^{16}N^2O \cdot 4H = OH^2 \cdot NH^3 \cdot C^8H^{15}N$$

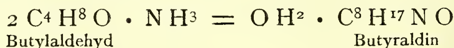
Mit Phosphorsäureanhydrid auf 80° erwärmtes Azoco erleidet eine stürmische Zersetzung, indem *Conylen* abde und Stickstoff entweicht:



$$C^8H^{16}N^2O \cdot P^2O^5 = \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{2(PO^3H)} \cdot 2N \cdot \underset{\text{Conylen}}{C^8H^{1}}$$

Das Conylen ist eine nicht giftige, unangenehm rie Flüssigkeit von $0{,}_{761}$ spec. Gew. bei 15°, welche bei siedet, in Wasser unlöslich ist, sich aber mit Aether und A mischt. Mit Brom verbindet sich das Conylen sehr be zu der widerlich senfartig riechenden Flüssigkeit C^8H Diese mit Silberacetat und Eisessig erwärmt, liefert Di conylen $C^8H^{14}(C^2H^3O)^2O^2$, welches sich durch Kalihyd Conylenalcohol $\left.\begin{matrix}C^8H^{14}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ überführen lässt.

Durch vorsichtige Oxydation des Butylalcohols mit K chromat und Schwefelsäure gewinnt man Butylaldehyd un längerer Berührung desselben mit alcoholischem Amm zuletzt bei 100°, entstehen verschiedene Producte, wo auch basische Butyraldine, z. B.:



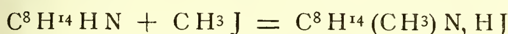
$$\underset{\text{Butylaldehyd}}{2C^4H^8O} \cdot NH^3 = OH^2 \cdot \underset{\text{Butyraldin}}{C^8H^{17}NO}$$

Die Butyraldine sind isomer mit Conydrin, in salz Lösung liefern sie mit Platinchlorid Verbindungen, welc 140° erhitzt ein mit Coniin procentisch gleich zusammeng tes Product, das *Paraconiin*, geben.

Dieses entsteht auch aus dem Butyraldin selbst, w

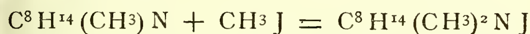
· Platinverbindung abgeschieden wird. Das Paraconiin giftige Eigenschaften, aber kein Drehungsvermögen; ecifisches Gewicht und Siedepunkt stimmen nahezu mit des Coniins überein.

s Coniin ist eine Imidbase; es geht mit Alkyljodüren lungen ein, liefert z. B. mit Methyljodür jodwasserstoff-Methylconiin:



$$C^8 H^{14} H N + C H^3 J = C^8 H^{14} (C H^3) N, H J$$

s Methylconiin vereinigt sich nochmals mit Methyljodür ıylconiiniumjodür:



$$C^8 H^{14} (CH^3) N + CH^3 J = C^8 H^{14} (C H^3)^2 N J$$

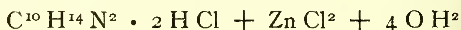
derartigen Verbindungen kann durch Silberoxyd Dimethyl-mhydrat $C^8 H^{14} (CH^3)^2 N OH$ abgeschieden werden. Das ıiin hingegen gibt sofort das entsprechende Paraco-odür, ist also keine Imidbase.

üfung des Coniins. Dieselbe kann besonders auf *gehalt* und Beimischung von *Ammoniak* und Nicotin t sein. Coniin, das beim Erwärmen im Wasserbade eibt, kann nur unbedeutende Mengen von Wasser ent- Verdünnt man Kupfervitriollösung bis beinahe zur igkeit und schüttelt einen Tropfen derselben mit einigen Coniin, so wird grünliches Kupferhydrat gefällt. Ist nmoniak zugegen, so entsteht eine blaue Färbung; doch Probe auf Ammoniak nicht scharf. — Mischt man Coniin mit 1 Th. Wasser und neutralisirt mit Oxalsäure, tallisirt oxalsaures Ammonium nach einigen Stunden wenn das Coniin ammoniakhaltig war, und das Filtrat ch mehr jenes Salzes fallen, wenn man es mit doppelt officinellem Aetherweingeist verdünnt; reines Coniin-öst sich in letzterem. — Wirkt Schwefelkohlenstoff in 42) angegebenen Art auf Ammoniak, so bildet sich iumsulfocyanat (Rhodanammonium); führt man denselben mit ammoniakfreiem Coniin aus, so erhält man kein ınat. Methylconiin und Conydrin verhalten sich zu ien wie das Coniin.

es weder für Coniin noch für Nicotin ein scharfes gibt und beide bei längerer Aufbewahrung sich stark rn, wenn nicht Luftzutritt sorgfältig abgehalten wird, so nur aus der Gesammtheit der folgenden Merkmale ein auf die Gegenwart von *Nicotin* gezogen werden.

§ 165.

Das *Nicotin* $N^2 C^{10} H^{14}$ unterscheidet sich hauptsäc folgenden Puncten vom Coniin. Das spec. Gew. beträ bei 15°, es siedet im Wasserstoffgas bei 247°, riec schmeckt eigenartig, doch einigermassen an Coniin eri Durch das Nicotin wird die Polarisationsebene nach li gelenkt. Seine Dämpfe entzünden sich nicht bei der rung einer Flamme. Mit Wasser ist das Nicotin in jede hältnisse klar mischbar und wird daraus durch festes oder Kali abgeschieden. Die wässerige Lösung wird Bromdampf und Chlorwasser nicht getrübt; Platinchlo aus Nicotinhydrochlorat schon in wässeriger Lösung die linische Verbindung $N^2 C^{10} H^{14}, 2 H Cl + Pt Cl^4$. Nicoti gen geben mit Jodkalium-Jodquecksilber den nach krystallisirenden Niederschlag $N^2 C^{10} H^{14}, 2 H J + Hg J^2$. mit 100 Th. Aether verdünnt und mit ätherischer Jo versetzt, gibt sehr bald ansehnliche Krystalle in rei Menge. — Aus weingeistiger Lösung von Zinkchlori durch Nicotin in Weingeist ein Niederschlag erhalten, nach der Auflösung in siedendem Weingeist (0,864), de etwas Salzsäure zugesetzt, beim Erkalten Krystalle



$$C^{10} H^{14} N^2 \cdot 2 H Cl + Zn Cl^2 + 4 O H^2$$

liefert, die in Aether und absolutem Alcohol fast unlösli

Wird Nicotin sehr vorsichtig unter guter Abküh 25 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen, so findet her bei 20° lebhafte Einwirkung statt und man erhäl Beendigung derselben Krystalle, welche aus kochendem rein gewonnen werden können. Sie stellen eine Ver der *Nicotinsäure* $C^6 H^5 N O^2$ (Pyridincarbonsäure: $C^5 H^4 N.$ dar, welche mit Silber ein Salz liefert, aus dem die säure mit Schwefelwasserstoff isolirt werden kann. Das salz derselben bildet sich, wenn 1 Th. Nicotin in Wasser gelöst allmählich mit 6 Th. Kaliumpermanganat Wasser gemischt wird. Der auf dem Wasserbade eingetr Verdampfungsrückstand der Flüssigkeit gibt an heissen geist das nicotinsaure Kalium ab, welches ebenfalls wi das Silbersalz verwandelt wird. Nicotinsäure ist leicht in Alcohol und kochendem, nicht in kaltem Wasser und ihre Krystallnadeln schmelzen bei 225°.

Das Coniin liefert bei der Oxydation Buttersäure. einigem Werth sind ferner vergleichende Versuche mit

re; vor einer derartigen alkalimetrischen Prüfung müsste aloïd durch längeres Erwärmen im Wasserstoffstrome bei r 150° von Wasser, Alcohol, Ammoniak befreit werden.

schichte. AUGUST LUDWIG GISEKE, Apotheker in Eisen destillirte 1827 alcoholisches Extract der Coniumfrüchte gnesia, leitete die Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure, ein, nahm das Coniinsulfat mit Weingeist auf und fand giftig. Den Saft des Coniumkrautes destillirte er mit er nahm wahr, dass seine Präparate durch Jod gefällt und schloss aus seinen Versuchen auf die Gegenwart rganischen Alkalis. GEIGER schied 1831 zuerst das ab, GERHARDT stellte 1849 dessen Zusammensetzung ERTHEIM untersuchte es 1856 bis 1863 und entdeckte nydrin, Azoconydrin und Conylen, H. SCHIFF führte ie Synthese des Paraconiins aus.

§ 166.
COFFEÏN.

rkommen. Die Guaranà, eine hauptsächlich aus den schten Samen der *Paullinia sorbilis* MARTIUS in Südgeformte Masse, enthält 1 bis 5 pC Coffeïn. Im Thee, ättern der *Camellia Thea* LINK (Thea chinensis L.), kt der Gehalt an Coffeïn von 1 bis 3,5 pC je nach der Im Caffee kommt es bis zu 2,2 pC vor, die Blätter des äumchens, *Coffea arabica* L. liefern bis 1 1/4 pC. Nur r 1 pC Coffeïn enthält durchschnittlich der Paraguayder Maté, die Blätter und Zweigspitzen des *Ilex parasis* ST. HILAIRE und mehrerer anderer verwandter Arten. lem ist das Coffeïn auch angetroffen worden in den soen Gurunüssen oder Kolanüssen Centralafricas, den von *Cola acuminata* R. BROWN, sowie in den Blättern silianischen Nyctaginee *Neea theïfera* ÖRSTED (Synonym *a Capparosa* NETTO) und, wie es scheint, auch in dem nten Capthee oder Buschthee, *Cyclopia genistoïdes* NAT, Familie der Leguminosen.

rstellung. In den genannten Samen und Blättern ist ffeïn von Gerbstoffen begleitet, wenn nicht damit ver; um das Coffeïn abscheiden zu können, werden dieselrch Blei beseitigt.

s billigste Rohmaterial, die Caffeeblätter, ist im Handel

nicht zu haben, so dass zur Gewinnung des Coffeïns der Sieben des Thees abfallende Staub benutzt wird. Man ihn mit heissem Wasser aus, worin auch gerbsaures C sehr leicht löslich ist, fällt mit Bleizuckerlösung in ger Ueberschusse, macht das Filtrat mit Ammoniak schwach lisch und filtrirt wieder vom Niederschlage ab. Nachdem sich überzeugt hat, dass auch auf Zusatz von Bleiessig Niederschlag mehr entsteht, concentrirt man die Flüssi schlägt den geringen Rest des Bleies mit Schwefelwasse nieder und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ein.

Wenn Theestaub durch Uebergiessen mit dem dop Gewichte kochenden Wassers aufgeschlossen und dan Chloroform ausgezogen wird, so geht das Coffeïn nebst F letzteres über und lässt sich durch Umkrystallisiren aus W rein erhalten. Der Gerbstoff bleibt in dem feuchten zurück.

Aus gepulvertem Caffee, wie auch aus anderem Ma dem man etwas gelöschten Kalk zumischt, lässt sich warmen Weingeist von $0{,}864$ sp. G. das Coffeïn eb ausziehen. Die Flüssigkeit wird mit $^1/_6$ Wasser verdün Destillation unterworfen, um den Alcohol wieder zu gew der Rückstand nach einem Tage filtrirt und zur Krystalli gebracht. Da das Coffeïn sublimirbar ist, so kann man die concentrirten Auflösungen mit Magnesia oder San 110° eintrocknen und bei 200 bis 220° der Sublimation werfen, wobei man das Coffeïn wasserfrei erhält. Hand sich um *quantitative Bestimmung* des Coffeïns, so wird angedeuteter Weise dargestellter Auszug von ungefähr des Rohmaterials mit Bimsteinpulver bei 100° eingetro und mit einer Mischung von 1 Th. Chloroform und Aether erschöpft, welche beim Verdunsten wasserfreies C in genügender Reinheit zu hinterlassen pflegt, das man genfalls noch aus Aceton umkrystallisiren kann.

Zusammensetzung.			aus Wasser krystall	
	8 C	96		
	10 H	10	194	$91{,}5$
	4 N	56		
	2 O	32		
	O H²		18	$8{,}4$
$C^5 H (C H^3)^3 N^4 O^2 + O H^2$			212	$100{,}0$

Bei 100° verliert das Coffeïn sein Krystallwasser; e hält alsdann $28{,}86$ pC Stickstoff, weit mehr, als z. B. (($8{,}6$ pC), Strychnin ($8{,}38$), Eiweiss (16 bis 17 pC) und das wasserfreie Asparagin ($21{,}2$ pC).

Igenschaften. Das wasserhaltige Coffeïn bildet oft sehr iegsame Nadeln von 1,23 sp. G.; auch das sublimirte :h in Nadeln an. Es beginnt bei 180° zu sublimiren, bei 228° bis 234° und siedet bei 384°, doch bei raschem ı grösserer Mengen nicht ohne Zersetzung; der Dampf chlos.

Vasserfreies Coffeïn erfordert zur Auflösung: 75 Theile bei 15°, 2 bei 70°, 520 absoluten Alcohol bei 15°; es ı weit weniger löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether eischt selbst bei der Siedetemperatur über 200 Th. dieden Flüssigkeiten. In krystallisirbarem Benzol ist es wenig ziemlich reichlich in warmem Petroleumäther, noch mehr on und in Chloroform, von welchem letztern schon 8 Th. genügen, um 1 Th. Coffeïn zu lösen.

e wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, verändert papier nicht und wird durch Gerbsäure sehr reichlich der Niederschlag löst sich beim Erwärmen rasch d ebenso im Ueberschusse von Gerbsäure. Die Aufn des Coffeïns drehen die Polarisationsebene nicht.

starken Säuren geht das Coffeïn Verbindungen ein, e zu neutralisiren; beim Abdampfen oder bei Ver- derselben scheidet sich Coffeïn ab. Die Verbin- $^{8}H^{10}N^{4}O^{2} + HCl$ krystallisirt sehr gut, verliert aber uft Salzsäure, auch die Verbindung mit Eisessig krystal- n concentrirter heisser Salzsäure gelöst und mit Platin- versetzt, gibt das Coffeïn beim Erkalten kleine Krystalle: $N^{4}O^{2}HCl)^{2}PtCl^{4}$. Sublimat und Coffeïn geben in sättigter wässeriger Lösung sehr haltbare Krystalle $^{4}O^{2}HgCl^{2}$ und in ähnlicher Weise entsteht die entnde Bromquecksilberverbindung. Ebenso liefert das auch mit Silbernitrat in kaltem Wasser schwer, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle $^{4}O^{2}AgNO^{3}$.

s gesättigter, nicht aus verdünnter, wässeriger Coffeïn- wird durch Jodkalium-Jodquecksilber in concentrirter ein bald krystallisirender Niederschlag gefällt; Brom einen gelbrothen Niederschlag, bei mehr Brom entsteht sung, aus welcher durch Ammoniak die Verbindung $rN^{4}O^{2}$ ausgeschieden wird.

rch Picrinsäure, Jodwasser und Chlorwasser wird die ge Coffeïnlösung nicht verändert.

r beim Eindampfen von Coffeïn mit Chlorwasser oder oncentrirter Salpetersäure bleibende gelbrothe Rückstand h beim Befeuchten mit wenig Ammoniak schön purpurn; e oder überschüssiges Ammoniak bringen die Färbung

zum Verschwinden. Nimmt man zu jenem Versuche wasser statt des Chlors, so entwickelt sich auf Zusat Ammoniak eine mehr violette Farbe. Ein allzu grosser U schuss des Oxydationsmittels muss vermieden werden; lässt man am besten in die warme Abdampfschale etwas kes Ammoniak tropfenweise zu dem getrockneten Rück (Amalinsäure) treten.

Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich das Coffeïn in einzigen Caffeeblatte oder Theeblatte nachweisen.

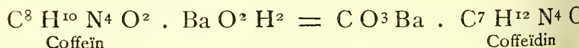
Prüfung. Durch concentrirte Schwefelsäure und Sal säure wird das Coffeïn in der Kälte nicht verändert. und manche Alcaloïde würden durch erstere roth g Die hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde, auch Theob würden sich in heissem Wasser nicht erheblich lösen und von Alcaloïden würden durch Picrinsäure gefällt werden. auf vollständige Flüchtigkeit ist das Coffeïn zu prüfen.

§ 167.

Derivate und Zersetzungsproducte. Durch Chlor Salpetersäure wird aus Coffeïn *Amalinsäure* (Tetrameth xantin) $C^8 (CH^3)^4 N^4 O^7 + OH^2$ gebildet, welche mit A violette oder rothe Färbungen gibt, auch die Haut roth Bei längerer Oxydation aber entsteht Cholestrophan (Dim parabansäure, Dimethyloxalylharnstoff, $C^3 (CH^3)^2 N^2 O^3$

$CO \left\{ \begin{matrix} N (CH^3) \; CO \\ N (CH^3) \; CO \end{matrix} \right)$, welches jene Farbenreactionen mehr zu geben im Stande ist. Amalinsäure entsteht auch Oxydation des Theobromins.

Kocht man Coffeïn mit Barytwasser, so scheidet sic ryumcarbonat ab und das mit Schwefelsäure gesättigte liefert, nach dem Abdampfen mit Weingeist vermischt, Krystalle von Coffeïdinsulfat:



$$\underset{\text{Coffeïn}}{C^8 H^{10} N^4 O^2} \;.\; Ba O^2 H^2 = C O^3 Ba \;.\; \underset{\text{Coffeïdin}}{C^7 H^{12} N^4 C}$$

Aus der Lösung des Sulfates lässt sich durch Dig mit Baryumcarbonat das alcalische Coffeïdin freimache durch Abdampfen als zerfliessliche, amorphe, nicht destill Masse gewinnen, welche sich reichlich in Wasser und Wei nicht in Aether löst. Aus den Salzen wird es durch feste in öliger Form Tropfen abgeschieden, die sich an die Obe erheben.

Zersetzung des Coffeïns durch Baryt geht nur schwer und beschränkt sich keineswegs auf die Bildung von ı; es treten auch unter andern Producten Ameisensäure, min, Ammoniak auf, und schliesslich zerfällt das Coffeïdin eiter in Methylamin, Ameisensäure, Sarkosin (Methyl-l), CO^2 und NH^3. — $C^7H^{12}N^4O + 5\,OH^2$ geben:

$$\cdot\ NH^3 \cdot 2\,NH^2(CH^3) \cdot CH^2O^2 \cdot C^3H^7NO^2$$

Methylamin — Ameisensäure — Sarkosin

Darstellung des Coffeïdins gelingt besser bei sechs-m Kochen des Coffeïns mit überschüssigem alcoholi-Kali:

$$H^{10}N^4O^2 \cdot 2\,KOH = CO^3K^2 \cdot C^7H^{12}N^4O$$

Coffeïdin

Kalium wird durch genaue Sättigung mit Schwefel-nd Zusatz von Alcohol beseitigt, worauf das angemessen irte Filtrat Coffeïdinsulfat herauskrystallisiren lässt.

Guano findet sich bis gegen 1 pC eines farblosen n Körpers, *Guanin*, welches in spärlicher Menge auch n thierischen Excrementen und in Organen der Thiere ı wird. Durch salpetrige Säure wird es in *Xanthin*, ı Thierreiche, unter anderem auch im Harne, in sehr Mengen ebenfalls verbreiteten Körper übergeführt:

$$N^4O(NH) \cdot NO^2H = OH^2 \cdot 2\,N \cdot C^5H^4N^4O^2$$

Guanin — Xanthin

Xanthin enthält ein Atom Sauerstoff an Stelle der ppe des Guanins. Treten in das Xanthin 2 Mol. Methyl ein, so entsteht das im Cacao vorhandene *Theobromin* methylxanthin:

$$C^7H^8N^4O^2 = C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$$

ch längerem Kochen von Theobromin mit Silbernitrat ıoniakalischer Lösung setzen sich Krystallkörner von ominsilber ab:

$$^4O^2 \cdot NH^3 \cdot NO^3Ag = NH^3, NO^3H \cdot C^7H^7AgN^4O^2$$

Theobrominsilber

gehen bei 100° mit Jodmethyl in Coffeïn über:

$$I^7AgN^4O^2 \cdot CH^3J = AgJ \cdot C^7H^7(CH^3)N^4O^2$$

Coffeïn

s Coffeïn erscheint hiernach als Methyltheobromin oder ylxanthin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$. Im Thee scheint nach

einer allerdings nur vereinzelten Beobachtung neben C
eine geringe Menge Theobromin vorzukommen.

Geschichte. RUNGE in Oranienburg stellte 1820 zuers
Coffeïn aus Caffee rein dar und beinahe gleichzeitig (
wurde es auch ohne Kenntniss der RUNGE'schen Arbei
ROBIQUET einerseits und PELLETIER und CAVENTOU ande
erhalten. OUDRY stellte 1827 „*Theïn*" aus Thee dar; MU
bewies 1837 dessen Identität mit dem Coffeïn und ebens
abhängig von demselben, 1838 auch CARL JOBST.

Inzwischen hatte auch TH. MARTIUS 1826 aus der Gu
das „Guaranin" abgeschieden, welches BERTHEMOT und
CHASTELUS 1840 ebenfalls als Coffeïn erkannten. 1843 w
dasselbe ferner durch STENHOUSE im Maté, 1865 durch ATTF
in der Cola-Nuss nachgewiesen.

STRECKER führte 1861 das Theobromin in Coffeïn ül

§ 169. AETHERISCHES THIERÖL. — OLEUM ANIMA AETHEREUM.

Darstellung. Lederabfälle enthalten bis 6, Wolle
Haare bis 10, Horn, Knorpel und Eiweisskörper bis
Stickstoff, welcher bei der trockenen Destillation aller
Thierstoffe, neben zahlreichen andern Producten, in Gestal
Ammoniumcarbonat und organischen Basen entweicht. Le
sind namentlich enthalten in dem dickflüssigen übelriech
Theer, *Oleum animale foetidum.* In frühern Zeiten w
die genannten thierischen Abfälle hauptsächlich auf Ammo
salze verarbeitet, welche heutzutage aus andern Quellen
bei Ammoniak § 169) stammen, so dass gegenwärtig die
kohlung jener Stoffe nur noch nebenbei in Verbindung mi
Fabrication von Phosphor, Ferrocyankalium und Thier
betrieben wird. Das stinkende Thieröl findet auch nur
eine äusserst beschränkte Anwendung in der Veterinärpra

Wird dieser Theer für sich im Sandbade bei mäs
Hitze der Destillation unterworfen, so gehen 30 bis 40 pC
flüssigen Öles von unangenehmem Geruche und brenne
Geschmacke über, welches aufgefangen wird, so lange es
wenig gefärbt auftritt; im Retortenhalse legt sich Ammo
carbonat an.

Das Thieröl wurde ursprünglich für sich sehr oft wi
holter Rectification unterworfen und erst als richtig besch
erklärt, wenn es sich ohne schwarzen Rückstand desti
liess. Jetzt schreibt Pharmacopoea Germanica z. B. vor, c

mit der vierfachen Menge Wasser der Destillation zu unter- und das Product so lange zu sammeln, als es farblos loch nur blass gelblich übergeht. Es wird dann vom - abgehoben, durch Schütteln mit einigen Stückchen alcium vollkommen entwässert und ohne Verzug in kleine ırchen vertheilt, welche in lange Spitzen ausgezogen geschmolzen sind. In dieser Art kann das Öl selbst im Tageslichte beliebig lange aufbewahrt werden, ohne sich ındern; bei Bedarf lässt sich leicht die Spitze eines Gläs- ıbbrechen. Auf andere Weise ist es nicht möglich, die Färbung und Verdickung des Präparates aufzuhalten.

igenschaften. Das specifische Gewicht dieses Präparates $0{,}_{755}$ bis $0{,}_{820}$; sein Geruch ist sehr eigenthümlich ringend und viel weniger unangenehm als der des s, aus dem es bereitet wird. Bei oft wiederholter ation nimmt es mehr und mehr einen gewürzhaften Geruch s lässt sich entzünden und mischt sich in allen Verhält- mit Aether und Alcohol. Lakmuspapier wird durch DIPPEL'sche oder ätherische Thieröl mehr oder we- oft nur schwach gebläut. Es ist ein Gemenge nicht gekannter Kohlenwasserstoffe mit sehr untergeordne- ngen bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger basischer , wahrscheinlich aus der Classe der nicht aromatischen lungen, wie etwa das aus dem Theer der Knochen ıiedene *Petinin* $C^4H^{11}N$, das vielleicht mit Isobutyl-

$$\begin{cases}H\\H\\C^4H^9\end{cases} = (CH^3)^2.CH.CH^2.NH^2$$

identisch ist. Da es ei $70{,}_5°$ siedet und mit Wasser unbegrenzt mischbar ist, so im gewaschenen DIPPEL'schen Öle ebenso wenig reichlich len sein als Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Auch die im thierischen Theer beobachteten Basen müssen grössten- ı das Wasser übergehen und auch wohl darin zurückbleiben, las Präparat mit Wasser behandelt wird. Wenn man ıe Öl mit schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt, bis es geworden ist, die wässerige Lösung in gelindester eindampfen lässt und mit Alcohol auszieht, so bleibt em Verdunsten des letztern ein an Alcaloïden reicher and. Seine wässerige Lösung wird durch die Reagentien welche geeignet sind, organische Basen niederzuschlagen. Quecksilberchlorid fällt einen Theil der fraglichen Alcaloïde; n Quecksilber befreite Filtrat gibt immer noch starke schläge mit Jod in Jodkalium, Jodkaliumquecksilber und ure.

Die hier in Betracht kommenden Basen gehören grö
theils der Reihe $C^n H^{2n-5} N$ an, deren erstes Glied, das *Py*
$C^5 H^5 N$, das nächstfolgende das *Picolin* oder methylirte
din $C^5 H^4 (C H^3) N$ ist. Die Pyridinbasen kommen au
Steinkohlentheer vor und können ferner durch tro
Destillation von Alcaloïden, dargestellt werden; sie s
bei höherer Temperatur als das Wasser und sind säm
Nitrilbasen (§ 136). Sofern bei der Anwendung des Di
schen Öles diese physiologisch ziemlich wirksamen Bas
Betracht kämen, müsste bei der Darstellung desselben
Wasser benutzt werden, indem dasselbe gerade diese
wegnimmt.

Die *Chinolinbasen* von der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-}$
welche bei der trockenen Destillation der Chinaalcaloïde
treten, sind im Thiertheer noch nicht aufgefunden worden
wirken stärker als die Pyridinbasen.

Die Vorschriften zur Darstellung des Präparates m
bestimmt darauf ausgehen, entweder ein von Alcaloïden
Öl zu erzielen, oder aber im Gegentheil, dieselben mög
darin zu erhalten. Gegenwärtig blelbt nichts anderes
als die vorgeschriebene Methode zu befolgen, welche es
Zufall überlässt, ob das Öl mehr oder weniger alk
ausfällt.

Das *Pyrrol* $C^4 H^3 (N H) H$, eine nicht alkalische, in W
unlösliche, ätherartig riechende Flüssigkeit von $1{,}_{077}$ sp
bei 133° siedend, ist ein Bestandtheil des Knochentheere
wird auch durch trockene Destillation des schleimsauren
moniums erhalten. Das anfangs farblose Pyrrol wird a
Luft bald braun; sein Dampf färbt einen mit Salzsäure
feuchteten Fichtenspan schön roth. Dieses ist auch der
wenn ein solcher Span über dem DIPPEL'schen Öle ver
nach dem Trocknen bietet er im zurückgeworfenen L
grünen Schimmer dar, auch Papier, das man mit
rectificirtem farblosem Thieröle tränkt, wird beim Tro
braunroth.

Es ist daher wohl anzunehmen, dass in dem offici
Präparate Pyrrol vorhanden ist, obwohl sicherlich nur in
geringer Menge, da das Thieröl bei der Rectification erst
30° höher zu sieden beginnt, als der Siedepunkt des Py
133°. Die Hauptmenge des Thieröls geht zwischen 167
175° über, ohne dass sich ein bestimmter Siedepunkt einh
liesse. Die zwischen diesen Temperaturen übergegan
Portion des Öles zeigt bei 9° ein spec. Gew. von $0{,}_{88}$

aber schön bläulich fluorescirend. In Wasser, Säuren tzlauge ist dieses Öl nicht löslich; besitzt es noch alca- eaction, so lässt sich ihm dieselbe durch Schütteln mit erdünnter Schwefelsäure leicht entziehen. Blankes Natrium n dem Öle unverändert, wenn man es vorher durch lcium entwässert hatte. In der Wärme dehnt sich dieses rte Thieröl auffallend stark aus; bei freiwilligem Ver- im Dunkeln bleibt in der Schale ein schmieriger roth- Rückstand von Tabaksgeruch. Das Öl riecht und kt gewürzhaft, der Geruch erinnert an Nitrobenzol und an Tabak. Durch concentrirte Schwefelsäure, womit allmählich durch Schütteln mischt, wird es nur schwach gefärbt, die Säure selbst aber dunkelbraun. Rauchende rsäure greift das Öl in der Kälte wenig an; Säure und en sich grün und trennen sich nach dem Schütteln Durch Brom wird das Öl grün. Erwärmt man es sig verdünnter Salpetersäure, etwa 1,1 spec. Gew. so elt sich ein sehr aromatischer, süsslicher, fast zimmtartiger , welcher den Kopf sehr stark einnimmt.

ber 208° bis 210° erhält man bei der Rectification des rium behandelten Öles nur noch stark gefärbte Destillate; ckstand in der Retorte gibt nun mit Aetzlauge eine rüne Lösung, welche beim Uebersättigen mit Säuren arbe annimmt und nach Phenol riechende Tropfen ab- .

üfung. Die Bestandtheile dieses Präparates sind so ekannt und so veränderlich (wenn dasselbe nicht in zu- lzenen Röhren aufbewahrt wird) dass von einer Unter- desselben zum Zwecke der Prüfung kaum die Rede n. Es ist daher unumgänglich nöthig, es bei Bedarf arzustellen und sogar dann wird nicht immer ein gleiches lten werden, da das Rohmaterial, der thierische Theer, veniger als immer gleichartig in den Handel gebracht

rblosigkeit kann von dem flüchtigen Thieröle nicht ver- erden, sondern nur eine nicht mehr als hellgelbliche . Ueber Natrium rectificirtes vollkommen farbloses fast gar nicht in Röhren eingeschlossen werden, ohne färben.

schichte. In der mittelalterlichen Pharmacie wurden nge verschiedener Substanzen der trockenen Destillation rfen und die nicht wässerigen flüssigen Producte als

Ole bezeichnet. So destillirte man auch die Hirschge deren Theer, *Oleum cornu cervi*, zu Anfang des XVII. hunderts besonders durch TURQUET DE MAYERNE, dann um 1640 durch VAN HELMONT und GLAUBER zu medici Anwendung empfohlen und zur Darstellung von Amm carbonat benutzt wurde. DIPPEL, ein herumziehender Med unterwarf zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts das rohe T der Rectification und stellte durch zwanzigmalige bis dr malige Rectification das nach ihm benannte obige Präpar Er nahm Anfangs Hirschblut dazu (siehe auch § 212), aber beliebige andere thierische Stoffe.



Gedruckt bei JULIUS SITTENFELD in Berlin W.

PHARMACEUTISCHE CHEMIE

VON

F. A. FLÜCKIGER.

ZWEITER THEIL.



BERLIN, 1879.

VERLAG VON RUDOLPH GAERTNER.

XI ANORGANISCHE BASEN UND SUPEROXYDE.

---

§ 9. AMMONIAK. — LIQUOR AMMONII CAUSTICI.

rkommen. Ammoniak ist in Form von Hydrochlorat, rbcat, Nitrit und Nitrat in der organischen und anorgani- ien Natur verbreitet, z. B. in vulkanischen Dämpfen, in sehr ·ing r Menge in der Luft, in der Ackererde, in Säften von anz i und Thieren.

ldung. Durch electrische Wirkung kann Stickstoff mit ıss stoff zu Ammoniak verbunden werden und bei Gegen- rt on Chlorwasserstoff bildet sich Salmiak. Wasserstoff ma die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes sowohl in ırer vie in alkalischer Lösung in Ammoniak umzuwandeln, der ıss stoff kann sogar in diese Reaction eintreten, wenn er ht freiem Zustande vorhanden ist:

$$\underset{\text{dwasserstoff}}{6HJ} \cdot \underset{\text{Stickoxyd}}{NO} = OH^2 \cdot 5J \cdot \underset{\text{Jodammonium}}{NH^3HJ}$$

S nmtlicher Stickstoff der Nitrite und Nitrate wird bei ger art von Kali oder Natron durch Aluminium, Zink und sen le, Natriumamalgam in freies Ammoniak übergeführt:

$$\underset{\text{iumr it}}{NC} \cdot 2Na \cdot 4H \cdot OH^2 = KOH \cdot 2NaOH \cdot NH^3$$

und

$$\underset{\text{Ka mnitrat}}{KNO^3} \cdot 2Na \cdot 6H = KOH \cdot 2NaOH \cdot NH^3$$

S ckstoffhaltige organische Verbindungen (doch mit Aus- hme der Nitrokörper, worin der Stickstoff in Form der upp NO^2 vorkommt) entwickeln beim Glühen mit einem me e von Natriumhydrat und Calciumhydrat, eine dem nze Stickstoffgehalte entsprechende Quantität Ammoniak.

Lässt man es hierbei an Alkali fehlen oder glüht man zu
so bleibt Cyanmetall zurück.

Auch bei dem Zerfalle stickstoffhaltiger Substanzen
Fäulniss organischer Stoffe tritt Ammoniak auf.

Darstellung des wasserfreien Ammoniaks. Tr
nicht geschmolzenes Chlorsilber nimmt bis 17 pC An
auf, indem sich die auf nassem Wege in Krystallen dars
wahrscheinlich der Formel $(Ag\,Cl)^2\ 3\,N\,H^3$ entsprechen
bindung bildet. In einer gebogenen geschlossenen Rö
wickelt sich aus derselben bei 112° das Ammoniak u
dichtet sich in dem gut abgekühlten andern Schenkel
sehr stark lichtbrechenden, schon bei — 38° siedenden
keit von $0_{,623}$ spec. Gew. bei 0°, wobei die Dampfsp
$3_{,18}$ Meter Quecksilber, mehr als 4 Atmosphären, gleich
In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure,
verdünnten Raume, erstarrt das Ammoniak krystallin
Man kann auch dem Ammoniakgase durch festes Kali
ten Reste von Wasserdampf entziehen und es in einer
nen, auf — 40° abgekühlten Röhre verdichten.

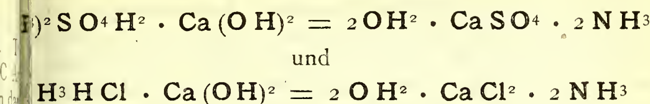
Zusammensetzung.				
N	14	$82_{,4}$	1 Vol.	N
3 H	3	$17_{,6}$	3 „	H
N H³	17	$100_{,0}$	2 Vol.	**NH**³
			1 „	„

Eigenschaften. Bei 0° stellt das Ammoniak ein f
stechend riechendes alkalisches Gas vor; ein Liter w
0° und 760 Millimeter Druck ³/₄ g. Auch in trockenem Z
wirkt das Ammoniak alkalisch auf die Pflanzenfarben bis
dunstet.

Von Eis wird das Gas unter Schmelzung und Tem
Erniedrigung verschluckt; 1 Vol. Wasser von 0° nim
760 mm Luftdruck unter beträchtlicher Erwärmung u
dehnung 1050 Volumina Ammoniak auf. 1050 Liter d
tern wiegen ungefähr 770 g, welche daher bei 0° in
Wasser gelöst sein können. Bei etwa — 40° erstarr
Flüssigkeit zu Krystallen von schwachem Ammoniakg
Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt die Menge d
Wasser absorbirten Ammoniaks rasch ab; bei 21° und
Luftdruck vermag das Wasser noch die Hälfte seines Ge
Ammoniak zurückzuhalten. Es ist nicht leicht, durch
die letzten Spuren von Ammoniak aus dem Wasse
zutreiben.

Darstellung des wässerigen Ammoniaks. Offici

…flösung von $0{,}960$ spec. Gew. bei 15°, enthaltend 10 Th. … 100 Th. Man gewinnt sie durch Zersetzung von Am…sulfat oder Chlorid, vermittelst Kalkhydrat:



$$\ldots)^2 SO^4 H^2 \cdot Ca(OH)^2 = 2OH^2 \cdot CaSO^4 \cdot 2NH^3$$

und

$$\ldots H^3 HCl \cdot Ca(OH)^2 = 2OH^2 \cdot CaCl^2 \cdot 2NH^3$$

…n eine möglichst vollständige Zersetzung zu erreichen, …in Ueberschuss von Kalk angewendet werden; derselbe …mit dem Gypse sowohl als mit dem Chlorcalcium harte …, die nach Beendigung der Destillation nicht ganz leicht aus …orte heraus gebracht werden können, doch hat sich ein Ge… von Salmiak und Sulfat in dieser Hinsicht für die Darstellung …hränkterem Masstabe vortheilhaft erwiesen. Man mischt … Th. Ammoniumsulfat, 3 Th. Salmiak, 5 Th. Aetzkalk, …t 2 Th. Wasser gelöscht war, nach dem Erkalten des … in einem gusseisernen Kessel, giesst 4 Th. Wasser zu, …st den Apparat und erwärmt langsam. Das Ammoniak …uerst vermittelst eines Bleirohres durch eine Wasch…, dann in eine Vorlage mit 10 Th. Wasser geführt, … man kalt erhält und deren Inhalt man schliesslich auf …ec. Gew. $0{,}960$ bringt.

… der Grossindustrie wird das Sulfat allein zur Ammoniak…lung verwendet; obschon es $25{,}76$ pC NH^3 enthält und …lmiak $31{,}8$ pC, stellt sich das Sulfat billiger. Indem man …r Wasser vorschlägt, erhält man einen „Salmiakgeist", …ines höhern Gehaltes (bis 35 Gewichtsprocente, spec. …$0{,}886$) wegen transportfähiger ist.

…rüfung. Da zu manchen industriellen Zwecken eine …r reine Ammoniakflüssigkeit genügt, so entspricht nur …ringste Theil des gewöhnlichen Präparates den Anforde…n der Pharmacie. Dasselbe muss farblos sein; 30 Th. …ocentigen Ammoniaks lösen $11{,}1176$ Th. lufttrockener …lisirter Oxalsäure $\left.\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right\}$ $2OH^2$ ohne Aufbrausen zu …neutralen, farblosen und geruchlosen klaren Flüssigkeit, … weder durch Schwefelammonium, noch auch durch …felwasserstoff nach dem Ansäuern und längerem Stehen …ert wird. Mit verdünnter Salpetersäure neutralisirtes Am…k darf auch durch Silbernitrat oder Baryumnitrat nicht …t werden. In einer Glasschale der Verdunstung über… darf das officinelle Ammoniak keinen Rückstand liefern.

Weingeistiges Ammoniak. Liquor ammonii caustici s tuosus. Von absolutem Alcohol wird das Ammoniak reic aufgenommen und kühl gehaltener Weingeist von $0{,}830$ Gew. bei 15°, durch welchen man Ammoniakgas leitet, leicht 10 pC und mehr zurück und zeigt ein specifisches wicht von $0{,}808$ bis $0{,}810$. Da das letztere von dem Alc mit bedingt wird, so muss zum Zwecke der Gehaltsbestimn die oben angegebene Auflösung von Oxalsäure vorgenon werden. Zur genauen Neutralisation muss dieselbe M Oxalsäure wie bei dem wässerigen Ammoniak erforderlich da beide Präparate nach Pharm. Germ. 10 pC NH^3 enth sollen. Wegen der geringen Löslichkeit des Ammoniumoxa in Weingeist, ist das weingeistige Ammoniak zuvor mit W zu verdünnen.

Geschichte. Durch die Alchemisten des XII. Jahrhun wurde schon die Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe Zusammenbringen von Salmiak und Kaliumcarbonatlö („Oleum tartari" — zerflossene Pottasche) wahrgenommen RAIMUND LULLUS, einer der Hauptvertreter jener Richtung merkte, dass das so erhaltene Ammoniumcarbonat in Wein unlöslich ist. Im Gegensatze dazu fand BOYLE 1684, dass jenes sogenannte flüchtige Laugensalz auch so (d. h. als stisches Ammoniak) darstellen könne, dass es den Wein nicht coagulire. KUNKEL unterschied 1716 letzteres best durch dessen Eigenschaft, mit Salzsäuredampf Nebel zu zeugen; PRIESTLEY stellte 1774 Ammoniak aus Salmiak mittelst Kalk dar und fing es über Quecksilber auf. Den N Ammoniak (siehe bei Chlorammonium) führte BERGMAN ein. BERTHOLLET fand 1785 das Ammoniak zusammenge aus $72{,}5$ Volumen Wasserstoff und $27{,}5$ Stickstoff (ric Zahlen: 75 und 25). Die Gruppe NH^4 wurde seit 1824 BERZELIUS mit Rücksicht auf ihre Verbindungen als metall aufgefasst.

§ 170. NATRIUMHYDROXYD. — LIQUOR NATRII CAUS

Aetznatron wird sowohl in fester Form, als auch in sung bei der Sodafabrication dargestellt, indem man die soda (§ 228) mit warmem Wasser auslaugt und durch Con tration der Flüssigkeit bis zu $1{,}5$ sp. G. die Abscheidung grössten Theiles der Natriumsalze, Carbonat, Sulfat und

:rbeiführt. Bei weiterer Concentration der Aetzlauge 1 Ferrocyannatrium und Cyannatrium, die ebenfalls in hsoda vorkommen, Zersetzung, indem Kohle und Eisen-ıbgeschieden, Ammoniak entwickelt und das Natrium wird. Die Lauge „*Rothlauge*" ist tief braunroth gefärbt, gelöstes oder darin nur äusserst fein zertheiltes Schwefel-atrium (der Formel Na^2 Fe, S^4 Fe + 4 O H^2 entsprechende :opische Krystalle bildend) und enthält ausserdem noch elnatrium. Ist das Aufschäumen beendigt und das Was-dampft, so treibt man durch die in rothglühendem Flusse ne Masse mittelst eines eisernen Rohres einen Luftstrom, ; Schwefelnatrium in Sulfat zu verwandeln. Dieses sammt isenoxyd senkt sich bei sehr langsamer Abkühlung der ze zu Boden, so dass die obern Schichten als wenig es Aetznatron abgeschöpft werden können.

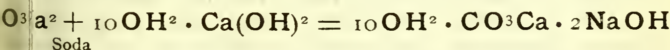
ıs Kryolith (siehe bei Alaun) wird ebenfalls Aetznatron tellt und endlich lässt sich dasselbe, seitdem metallisches n in den Handel gebracht wird, in grösster Reinheit aus gewinnen. Man bringt nach und nach kleine Stückchen :talles in einer gut abzukühlenden Silberschale vorsichtig nig Wasser zusammen, dampft ein und glüht das Natron.

ısammensetzung.

Na	46	77,5	oder	Na	23	57,5
O	16			H	1	2,5
) H^2	18	22,5		O	16	40,0
N:O H	80	100,0		**Na O H**	40	100,0

igenschaften. Das Natriumhydroxyd ist eine äusserst sliche faserige Masse von 2,1 sp. G., unter Rothglühhitze zend und in höherer Temperatur weniger leicht ver-:nd, als das Kaliumhydroxyd. In Weissglühhitze zerfällt ımpf in Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff. Das Na-ydroxyd löst sich unter Erhitzung in Wasser und liefert 8° aus einer mindestens $^1/_3$ desselben enthaltenden Auf-grosse monoklinische Krystalle $(Na\,O\,H)^2\,7\,O\,H^2$, welche asser übergossen eine Temperaturerniedrigung darbieten. atron ist etwas weniger ätzend, als das Kali.

arstellung der officinellen Natronlauge. Sie wird durch zung des Carbonates mit Kalk gewonnen:



$$\text{a}^2 + 10\,\text{O H}^2 \cdot \text{Ca(O H)}^2 = 10\,\text{O H}^2 \cdot \text{C O}^3\text{Ca} \cdot 2\,\text{NaOH}$$

Soda

ıs Moleculargewicht der Soda ist 286, das des Aetz-56; man erleichtert die Zersetzung, indem man ungefähr

1 Th. des letztern auf 4 Th. Soda anwendet. Diese wir 16 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, der Kalk mit 4 Th. ser gelöscht und allmählich eingerührt, indem man das K fortsetzt, bis eine Probe der klar abgeschöpften Lauge Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure kein Aufbrausen zeigt. Durch längeres Verweilen in der kochenden Flüssi wird das Calciumcarbonat dichter und krystallinisch, so es sich während des Erkaltens gut absetzt und die Lauge grösstentheils klar abgiessen oder mit dem Heber abzi lässt. Den Absatz kocht man nochmals mit etwas Wasse und fügt die Flüssigkeit der zuerst weggenommenen bei.

Nachdem bei einigem Stehen in verschlossenen Flas völlige Klärung erfolgt ist, dampft man die Lauge in e blanken eisernen Kessel oder besser in einer Silberschal weit ein, dass sie auf 15° erkältet das sp. G. $1{,}_{330}$ bis zeigt, entsprechend einem Gehalte von 30 bis 31 Th. Na in 100 Th. Lauge. Sie muss wegen ihrer sehr starken gung, Kohlensäure anzuziehen, luftdicht aufgehoben werden, vermittelst mit schwächerer Lauge ausgekochter Kauts stöpsel oder auch mit Paraffin getränkter Korke zu errei ist, da die Glasstöpsel durch die Lauge festgekittet we Doch widerstehen auch erstere, wie überhaupt die me organischen Stoffe, bei häufiger Benetzung der Lauge und veranlassen eine braune Färbung derselben.

Die obige Darstellungsweise der Aetzlauge gründet darauf, dass das Natriumcarbonat in genügend verdünnter sung durch Kalkwasser zersetzt wird, was schon in der erfolgt. Concentrirte Auflösung von kohlensaurem Nat hingegen wird durch Kalkhydrat nicht zerlegt, auch ist in einer solchen Auflösung und in Aetzlauge nicht löslich. L man die Aetzlauge in Berührung mit dem Calciumcarb stark eindampfen, so würde umgekehrt die erstere sich wi der Kohlensäure bemächtigen.

Prüfung. Die zu analytischen Zwecken bestimmte L muss farblos sein und sich frei erweisen von Kohlens Schwefelsäure, Salzsäure, Kieselsäure, Kali, Thonerde Schwermetallen.

Im pharmaceutischen Laboratorium dient sie besonder Darstellung der medicinischen Seife, wo sehr geringe Me derartiger Verunreinigungen ohne Nachtheil sind.

Um auf *Arsen* zu prüfen, bringt man einige Stück blanken Eisendraht und etwas Zinkfeile in die concent Natronlauge. Beim Erwärmen entwickelt sich ausser Wa stoff auch Arsenwasserstoff, was man zur Anschauung br

man dem Gase einen mit Silberlösung betupften Papier- darbietet. Durch den Arsenwasserstoff werden bald ze Flecke von reducirtem Silber sichtbar gemacht, ırsenige Säure oder Arsensäure in der Lauge vorhanden m ersten Falle wird dieselbe auch sofort braunschwarz; eil des Arsens wird in Flocken, ein anderer als spiegeln- andbeleg ausgeschieden. Die Reinheit des Zinks und ist vorher durch einen Gegenversuch festzustellen.

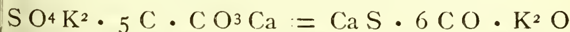
ɔch wirksamer als diese beiden Metalle ist Natrium- m, dargestellt durch Vereinigung von 1 Th. Natrium mit eilen Quecksilber unter Paraffin, welches man auf 90° ıt. Man bedarf jeweilen nur einiger Milligramm Amalgam. ängere Zeit aufbewahrte starke Lauge nimmt von den ȧnden Kieselsäure auf, oder veranlasst die Ausscheidung locken derselben; wo diese ausgeschlossen werden soll, aher geschmolzenes Natron frisch aufgelöst.

/enn die Natronlauge rein ist, so ergiebt sich ihr Gehalt m specifischen Gewicht, sowie durch volumetrische Ana- Jeder Cubiccentimeter Normaloxalsäure (63 g im Liter) $_{,040}$ g Na O H an; ein Cubiccentimeter der Lauge von C Gehalt an Na O H verbraucht also zur Sättigung 10,$_{1}$ cc Säure. Zu allen pharmaceutischen Zwecken ist übrigens Aetzlauge von nur 10 pC (1,$_{115}$ sp. G.) nicht nur aus- ıd, sondern auch bequemer.

eschichte. Die practische Bekanntschaft mit dieser Lauge ɔ weit zurück, wie die Darstellung von Seife (vergl. diese, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat). LE erhielt 1774 Aetzlauge, indem er Kochsalzlösung ver- t Bleioxyd zerlegte.

§ 17 KALIUMHYDROXYD. — KALI CAUSTICUM FUSUM.

etzkali wird fabrikmässig in derselben Weise gewonnen, ȩtznatron (§ 170), indem man rohes Kaliumsulfat mit Stein- und Kalkstein glüht und die Masse auslangt:



$$SO^4K^2 \cdot 5C \cdot CO^3Ca = CaS \cdot 6CO \cdot K^2O$$

eim Eindampfen krystallisiren Kaliumsulfat und Chlor- heraus, so dass die abgegossene Lauge nahezu reines ıli geben kann. Bei geringerem Kohlezusatz würde auch ıcarbonat entstehen, welches wenig geneigt ist, zu kry- ren, so dass eine Trennung desselben vom Aetzkali nicht bei Natron angeführten Weise erfolgen kann.

Wo die Barytindustrie entwickelt ist, kann man aus K sulfat durch die erforderliche Menge Aetzbaryt kaustische darstellen.

Zu pharmaceutischen Zwecken stellt man Kalilauge Kaliumcarbonat in derselben Weise dar, wie die Natron aus Soda. 1 Mol. wasserfreier Pottasche $K^2CO^3 = 138$ langt zur Zerlegung 1 Mol. $CaO = 56$; man verwende besten 3 Th. Pottasche in 36 Wasser gelöst und 2 Th. den man mit 8 Th. Wasser löscht.

Zusammensetzung des geschmolzenen Kaliumhydro

2 K	78	$83,_{9}$		K	39
O	16		oder	H	1
OH^2	18	$16,_{1}$		O	16
2 KOH	112	$100,_{0}$		**KOH**	56

Eigenschaften. Es sieht dem Natriumhydroxyd gleic verdampft in der Glühhitze etwas leichter als dieses; aus centrirter Lösung können rhombische (?) Octaëder von der mel $KOH + 2OH^2$ erhalten werden.

Die officinelle *Kalilauge* soll nach Pharmacopoea Germ ein spec. Gew. von $1,_{330}$ bis $1,_{334}$ zeigen, wonach sie n $32,_{5}$ pC KOH enthält. Eine Lauge von nur 10 pC ($1,_{083}$ Gew.) ist leichter aufzubewahren und zu allen pharmaceuti Zwecken ausreichend. Wird die Lauge eingedampft, bis s ruhigen Fluss geräth, so kann sie in erwärmte Höllensteinforme gossen werden und liefert beim Erkalten das officinelle *Kali ca cum fusum* von der Zusammensetzung KOH. Anfangs kan Concentration der Lauge in blanken eisernen Gefässen vorge men werden, zum Schmelzen jedoch eignet sich nur eine silb Schale. Kupfer und Eisen oxydiren sich bei der hierzu erfo lichen Temperatur sehr rasch, alle Arten von Porzellan Steingut werden angegriffen, auch Platin oxydirt sich dem Einflusse der schmelzenden Alkalien rasch und liefe Wasser lösliche Platinoxydulverbindungen, wenn die Luft gehalten wird, oder unlösliches Platinoxyd bei Luftzutritt.

Das spec. Gewicht des Kaliumhydroxyds beträgt 2 nur sehr wenig mehr; es scheint etwas leichter zu sein, das Natriumhydroxyd. Bei gleichem Procentgehalte an Hydr sind die spec. Gewichte der Kalilaugen, wenigstens bis zu 50 erheblich geringer, wie folgende Uebersicht zeigt:

gehalt bei 15°	Spec. Gewichte der Auflösungen von KOH	NaOH
10	1,083	1,115
20	1,177	1,225
30	1,288	1,332
40	1,387	1,437
50	1,539	1,540
60	1,667	1,643

P ifung. Ausser den bei der Prüfung der Natronlauge ehobenen Verunreinigungen ist bei dem Aetzkali ein Gehalt an Aetznatron zu berücksichtigen. Man neu- zu diesem Ende die Lauge genau mit Weinsäure, fügt en soviel Weinsäure zu, als zur Neutralisation erforder-, und verdünnt die Flüssigkeit so lange mit absolutem als noch eine Ausscheidung von Kaliumbitartrat erfolgt. ron ist nun nebst freier Weinsäure in dem Filtrat ent- nd kann durch Titriren der letztern mit Normalnatron- estimmt werden. Die zur Neutralisation erforderliche Normalnatronlauge ist gleich dem Natrongehalte der hten Lauge oder der Auflösung des festen Aetznatrons. v wird das Natron erkannt, z. B. indem man jene vom in abfiltrirte Flüssigkeit eintrocknet, den Rückstand n wenig Wasser aufnimmt und mit Salpetersäure neu- Bei geeigneter Concentration erhält man rhomboëdrische von Natriumnitrat. Die Spectralanalyse kann zur sung von Natron im Kali nicht benutzt werden, weil usserst empfindlich ist; sehr geringe Mengen Natron nur einem mit der alleräussersten Sorgfalt bereiteten e fehlen und ein von Natron so absolut freies Kali die Praxis nicht verlangt werden, sondern nur eine oder ein Aetzstein, worin doch nicht ein paar Procente vorhanden sind.

d das Hydroxyl des Kaliumhydroxyds wie oben ange- ls Wasser berechnet, so würde das letztere 16 pC be- Wasser lässt sich jedoch dem Kaliumhydroxyd z. B. lühen nicht entziehen; die Verbindung KOH verdampft in der Weissglühhitze unverändert. Andrerseits aber h das Kaliumhydroxyd schon in fester Form erhalten, noch weit davon entfernt ist wasserfrei zu sein. Das nsteinformen gegossene Aetzkali kann, obwohl anschei- cken, noch ganz erhebliche Mengen Wasser enthalten, es einige Zeit in gelinder Glühhitze in geschmolzenem erhalten einen entsprechenden Gewichtsverlust er- as bei wasserfreiem KOH nicht der Fall ist.

Im doppelten Gewichte Wasser löst sich das Aetzka auch das Aetznatron, zu einer klaren Flüssigkeit, welche Verdünnung mit dem doppelten Volum Weingeist klar sofern nicht etwa Carbonat, Chlorid oder Sulfat zugege

Geschichte. Der Ausdruck caustisch wurde sch VII. Jahrhundert nach Chr. von PAULUS AEGINETA gebr um die mit Kalk behandelte Aschenlösung zu bezei GEBER und andere Araber des VIII. Jahrhunderts besch die Darstellung der Aetzlauge. BERTHOLLET gründete auf die Unlöslichkeit des Sulfates, Carbonates und Chlori Weingeist ein Verfahren, diese Kaliumsalze aus der c trirten Aetzlauge abzuscheiden und reines Kaliumhyd („Potasse à l'alcool" zu gewinnen; er entdeckte auc oben erwähnte Hydrat $KOH + 2OH^2$. F. D'ARCET 1808, dass das Kaliumhydroxyd noch Wasser (Hydroxyl hält. DAVY stellte 1807 die Metalle Potassium und S dar, welche GILBERT mit Kalium und Natronium über BERZELIUS kürzte 1811 letzteres in Natrium ab. Den deu Ausdrücken Kali und Natron für die Hydroxyde jener M entsprechen die Benennungen Potasse und Soude im F sischen, Potash und Soda im Englischen, während in De land die Carbonate Pottasche und Soda heissen.

§ 172. AETZKALK. — CALCARIA USTA.

Darstellung. Die in der Natur vorkommenden äu verschiedenartigen Kalksteine eignen sich zur Gewinnun Aetzkalk, so lange die Verunreinigungen, welche am häuf aus Thon, Magnesiumcarbonat, Eisenoxyd, Kieselerde, Sili Gyps, bestehen, nicht 7 bis 10 pC übersteigen; je wenige selben betragen, desto besseren „fetten" Kalk liefer Kalkstein.

Obschon der Kalkstein schon bei niedrigerer Temp Kohlensäure abzugeben beginnt, besonders wenn er in Strome von Luft oder Wasserdampf gelinde geglüht wir ist doch volle Glühhitze erforderlich, um den gänzlichen fall desselben in Calciumoxyd und Kohlensäure herbeizuf Derselbe ist in seinem Verlaufe wesentlich bedingt durc grössere oder geringere Dichtigkeit des Kalksteins und das Verfahren selbst, das beim Kalkbrennen angewendet Je nach der Natur des Materials und des Brennstoffes ge sich dasselbe sehr verschieden. In einfachster Art brenn den Kalkstein, indem man ihn zu einem Gewölbe aufsch

Brennholz oder Braunkohle gefüllt wird. Die Steine allmählich angewärmt, um das Zerplatzen derselben zu , wodurch leicht ein Zusammensturz erfolgen könnte; brennen eines Ofens nimmt $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tage in Anspruch. Für den ununterbrochenen Betrieb eigen sich die mig nach unten etwas verengten Schütteöfen, welche ichen Oeffnungen zum Herausnehmen der gebrannten ersehen sind. Man bringt durch die Feuerthür etwas lz in den Ofen, mittelst dessen man eine Schicht Steinuf dem Roste in Brand setzt. Auf dieselben schichtet n oben Kalksteine, dann wieder Steinkohlen u. s. w. ze Beschickung des Ofens sinkt herunter in dem Masse Steine durch den Verlust der Kohlensäure an Umfang n und das Brennmaterial schwindet. Man zieht alsdann dem Roste anlangenden gebrannten Steine heraus und n wieder Kalkstein und Brennmaterial auf. Bei dieser Einrichtung mischt sich dem Kalke Asche bei, was meiden lässt, wenn man die Feuerung vom Schachte vie es bei den vollkommensten Kalköfen der Fall ist, ür grossartigen Absatz arbeiten.

Z ammensetzung.

Ca	40	71,4
O	16	28,6
CaO	56	100,0

E enschaften. Der Aetzkalk ist eine zerreibliche Masse ezu 3,1 spec. Gew., die in der Weissglühhitze lebhaft aber nicht schmilzt und sich nicht verändert. Nur vor allgasgebläse kann der Aetzkalk unter Entwickelung Lichtes geschmolzen werden. Trockene Kohlensäure ler Kalk erst in gelinder Glühhitze auf, geht aber bei art von Wasser und Kohlensäure bei gewöhnlicher atur rasch in Hydrat und Carbonat über, was bei der hrung des Kalkes zu vermeiden ist.

G chichte. Das Kalkbrennen ist seit den ältesten Zeiten nd z. B. von DIOSCORIDES und PLINIUS beschrieben BLACK erkannte 1755 den Unterschied zwischen den ten und den Oxyden der Erdmetalle sowie den Gewichtsbeim Brennen des Calciumcarbonates und gründete ie Lehre von der Causticität.

§ 173. CALCIUMHYDROXYD. — KALKWASSER. — LI CALCII HYDRICI, AQUA CALCARIAE.

Der Kalk verhält sich zu Wasser verschieden, je seiner Reinheit und der beim Brennen eingehaltenen T ratur. Bei mässiger Glühhitze gebrannter bis auf wenig cente reiner oder in der That ganz reiner Kalk, mit 3 T Wasser übergossen, zeigt die Erscheinungen, welche man den Ausdruck *Löschen* des Kalkes bezeichnet. Der so gel gute Kalk stellt einen zarten, gleichmässigen „fetten" Bre menge von Kalkhydrat mit Kalkwasser, dar. Das Lösch folgt nur sehr langsam, wenn der Kalk allzu stark erhitzt, gebrannt" war, und nur unvollständig, wenn er sehr unre er liefert dann einen „magern" Brei. Weit auffallender das Löschen des Kalkes vor sich, wenn man denselbe mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser besprengt; je der Kalk, desto heftiger ist das Zischen und desto stärk Erhitzung. Man erhält dann im wesentlichen Calciumhyd das noch mit etwas Oxyd gemengt sein kann. Reines k lisirtes Hydroxyd entsteht, wenn seine wässerige Lösung Kalkwasser, bei Abschluss von Kohlensäure gekocht oder Schwefelsäure concentrirt wird.

Zusammensetzung.	Ca	40	75,7
	O	16	
	OH^2	18	24,3
	$Ca(OH)^2$	74	100,0

Eigenschaften. Die Krystalle des Calciumhydroxyd hören dem hexagonalen System an. Das durch Löschen gestellte Hydroxyd ist ein amorphes zartes Pulver von 2, Gew. und weisser Farbe, wenn der dazu verwendete Kal rein war. Das Wasser des Kalkhydrates entweicht erst 400° an, rasch und vollständig in der Glühhitze. Aus de zieht es etwas Wasser und hierauf auch Kohlensäure an.

Schüttelt man Wasser mit Calciumhydroxyd, so löst dasselbe und liefert eine stark alkalisch reagirende, herb, laugenhaft und süsslich schmeckende klare Flüssigkeit, w die allgemeinen Eigenschaften der ätzenden Alkalien, doch abgeschwächt und bei weitem weniger energisch als z. B Baryumhydroxyd, darbietet. Aus dem *Kalkwasser* wird kohlensäurefreies Aetzkali Calciumhydroxyd gefällt. Die lichkeit des letztern in Wasser ist grösser bei niedriger Te ratur; 1 Th. Calciumoxyd ist in gesättigtem Kalkwasse

lten in 660 Th. Wasser, bei 18° in 780, bei 20° in Siedhitze erst in ungefähr 1300 Theilen; 1 Liter gesät- alkwasser wird daher in der Praxis durchschnittlich a O enthalten.

unvollkommene Uebereinstimmung der Angaben über den desselben bei verschiedenen Temperaturen sind zu er- urch die Bildung übersättigter Lösungen (§§ 219, 267), hne Zweifel hier leicht entstehen. Bringt man das in der sättigte Kalkwasser zum Sieden, so erscheinen an der d Flecken von Hydroxyd und auch die Oberfläche be- ich bald mit einem Häutchen, welches unter dem p kurze Säulen und sechsseitige Tafeln zeigt. Beim der Flüssigkeit in geschlossener Flasche lösen sich roxydkrystalle selbst bei öfterem Schütteln in niedriger atur nicht wieder auf. Calciumhydroxyd ist im Alcohol , so dass das Kalkwasser durch starken Weingeist ge- rd; der langsam zu Boden sinkende Niederschlag ist eies amorphes Oxyd. Kali und Natron sind in Wasser ht löslich und selbst Baryt erfordert bei $17_{,5}$° nur 30, 57 Th. Wasser zur Lösung; diese Alkalien müssen einem unreinen Kalk, der z. B. aus feldspathaltigem e gebrannt wurde, zunächst in Auflösung übergehen; Darstellung des Kalkwassers empfiehlt es sich daher, st mit dem Kalk geschüttelten Mengen Wasser zu be- und erst die spätern aufzuheben. Auflösungen von , Salmiak und andern Salzen, auch von Zucker, ver- nehr Kalkhydrat aufzunehmen als das reine Wasser, st es reichlicher löslich in Glycerin.

der Luft bedeckt sich das Kalkwasser sehr bald mit äutchen von Hydroxyd, welches Kohlensäure anzieht l in rhomboëdrisches Carbonat übergeht. Dampft man ser an der Luft ein, oder leitet man in der Wärme ure in dasselbe, so bilden sich Carbonatkrystalle der form (vergl. Calciumcarbonat § 263). Kalkwasser h in der Kälte nicht sogleich durch Kohlensäure; anfangs e Spur primäres oder Monocalciumcarbonat $C^2O^6CaH^2$ ng, dann fällt amorphes Carbonat nieder und später ich Kalkspatrhomboëder und auch wohl das Hydrat + $5OH^2$ in microscopischen Kryställchen ab. Leitet ch Kohlensäure durch kaltes Kalkwasser, so ist das amorphe Carbonat noch etwas in Wasser löslich, daher rst dann nicht mehr deutlich alkalisch reagirt, wenn das t in krystallinische Form übergegangen ist.

Prüfung. Käme es darauf an, das Kalkwasser
und Natron zu prüfen, so müsste es mit verdünnter O
(2,1 g kryst. Säure im Liter) titrirt werden. Schüttelt
genau neutralisirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt,
sich derselbe mit den Oxalaten des Kaliums oder Natr
und die Flüssigkeit wird wegen des Alkalicarbonates
alkalisch. Neutralisirt man aufs neue und schüttelt mit
carbonat, so lässt sich derselbe Versuch immer wieder
gleichen Erfolge wiederholen, sofern das Kalkwasser K
Natron enthielt.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder den Alkalisulfa
das Kalkwasser keine Trübung, da der Gyps (§ 261)
ist als das Calciumhydroxyd. Eine Trübung würde a
oder Strontian deuten. Magnesia kann im Kalkwass
vorkommen, da dieselbe aus ihren Lösungen durch K
gefällt wird.

Geschichte (vergl. bei Kalk). Kalkwasser wird s
arzneilich gebraucht.

§ 174. MAGNESIA.

Darstellung. In der Glühhitze verliert das Magne
bonat Kohlensäure und Wasser sehr leicht; die künstl
gestellte Magnesia alba gibt schon bei 300° Kohlensä
doch nicht die ganze Menge. Man nimmt die Arbeit e
eigens in einem hessischen Tiegel vor oder gibt mit M
alba gefüllte, gut bedeckte thönerne Töpfe in den Of
Töpfers oder Ziegelbrenners. Im ersten Falle prüft r
Zeit zu Zeit, ob noch Kohlensäure vorhanden ist, ind
das Pulver umrührt, eine Probe mit Wasser schüttelt u
verdünnte Säure zugibt.

Zusammensetzung.

Mg	24	60,0
O	16	40,0
Mg O	40	100,0

Eigenschaften. Die gebrannte Magnesia ist ein
amorphes Pulver, dessen specifisches Gewicht zwische
3,6 schwankt. Der Verlust der Kohlensäure und des
führt eine Verdichtung der Magnesia herbei, welche
hoher Temperatur so weit geht, dass vor dem Knallga
zusammengesinterte Magnesia porzellanartig aussieht u

i je niedrigerer Temperatur ihre Darstellung ausgeführt sto lockerer und scheinbar leichter fällt die gebrannte a aus. Bei dieser Beschaffenheit löst sie sich sehr lbst in verdünnten Säuren auf und vermag sich noch sser zu verbinden, während dicht gebrannte Magnesia Wasser nicht verändert und von Säuren nur langsam vird; doch löst sich selbst der in regulären Octaëdern sirende *Periclas*, welcher gelegentlich am Vesuv vor- und nahezu reines Magnesiumoxyd ist, nach dem Pul- Säuren auf.

die Zwecke der Medicin und Pharmacie verdient die leicht lösliche, durch Sieben in völlig gleichmässige rm gebrachte Magnesia den Vorzug. Von der Art hens abgesehen, ist auch nur das reine Carbonat im jenes Präparat zu liefern; enthielte das Carbonat andere . B. Magnesiumsulfat oder Chlorid, so würden dieselben urch ihre Schmelzbarkeit das Zusammensintern be- n.

Magnesia ist beinahe geschmacklos, indem sie auf der nur eine unbestimmte „erdige" Beschaffenheit verräth; sser durchfeuchtet, vermag sie rothes Lakmuspapier blau n. Kaltes oder kochendes Wasser, das mit Magnesia elt wird, gibt eine schwach alkalische Lösung, welche mmoniumphosphat erst nach einiger Zeit eine Trübung ; in 50 000 Th. Wasser ist kaum 1 Th. $Mg\,O$ enthalten. lie Gegenwart verschiedener Salze, besonders der Am- salze, wird die Löslichkeit der Magnesia sehr erhöht. sungen ihrer Salze schlagen die fixen Alkalien das $Mg\,(O\,H)^2$ in amorphen Flocken nieder und die nur bei brannte Magnesia erhitzt sich mit Wasser stark, aber t, wenn sie stark geglüht war. Erstere hält bei 100° sprechenden 31 pC Hydratwasser zurück und entlässt der unter der Glühhitze. Entwässerte Magnesia kann höchsten Temperaturen kaum zum Beginn der Schmel- bracht werden. Das Hydrat findet sich in hexagonalen von $2{,}_{35}$ sp. G. als sehr seltenes Mineral, *Brucit*, z. B. rol. Aus der Luft nimmt die Magnesia langsam Kohlen- uf.

üfung. Durch Glühen einer gewogenen Menge wird sser und Kohlensäure geprüft, letztere jedoch besser n, wenn man die mit heissem Wasser angeriebene Probe rdünnter Schwefelsäure übergiesst. Hierbei würden erhebliche Mengen von Kalk, Baryt oder Strontian und ure zurückbleiben. Um geringe Mengen Calcium zu

entdecken, zieht man die Magnesia mit kaltem Wasser a
setzt Ammoniumoxalat zu, wodurch bei Gegenwart vo
eine Trübung entsteht, sei derselbe als Hydroxyd od
Gyps zugegen. Die Schwefelsäurelösung wird fern
Schwermetalle und Calcium, eine Auflösung der Magn
Salpetersäure auf Schwefelsäure und Salzsäure geprüft.

Geschichte. Gebrannte Magnesia ist erst seit
des vorigen Jahrhunderts gebräuchlich. (Vergl. bei M
siumsulfat.)

§ 175. ZINKOXYD.

Darstellung. Das Zink schmilzt etwas über 400
siedet bei ungefähr 1000°; die Dämpfe verbrennen mit bl
grüner Flamme an der Luft zu lockern Flocken von Zinl
Indem man die glühenden Dämpfe aus Thonretorten, in
das Zink eingetragen wird, in einen auf 300° erhitzten
strom führt, verbrennt das Metall und das Oxyd wird in
mern fortgerissen, wo es sich äusserst fein zertheilt amor
Zinkweiss absetzt.

In der Nähe von Lüttich wird Zinkweiss in grossart
Masstabe sogleich aus dem Galmei (CO^3Zn) dargestellt.
schüttet dieses Erz mit Kohle gemischt auf die Sohle des
welche mit vollauf glühenden Cokes bedeckt ist, wodurc
Zink reducirt und zur Verdampfung und theilweisen Oxy
gebracht wird. Man führt die anfangs noch mit feinem K
staube und andern Unreinigkeiten vermischten Zinkdämpf
Oxydflocken vermittelst des Luftstromes in einen beso
Raum, worin sie sich zu *Zinkgrau* verdichten. Eine
Abzugsröhre wird geöffnet und vermittelst eines Venti
exhaustors angesaugt, sobald reines Zinkoxyd aufzutreten be
durch zweckmässige Leitung des Luftstromes werden die l
Reste Metalldampf vollständig oxydirt. Das Oxyd wird
durch lange Blechröhren in gemauerte, mit Scheidewände
sehene Kammern getrieben und darin grösstentheils abgel
Die leichtesten Flocken, welche durch den Strom der K
säure, Luft und Kohlenoxyd noch weiter gerissen werden,
man schliesslich noch in Leinwandsäcken auf.

In kleinerem Masstabe lässt sich reines Zinkoxyd au
gereinigten Auflösung des Sulfates (vergl. Zinksulfat §
gewinnen. Man tropft die aus 2 Th. Zink erhaltene S
lösung (= $8{,}83$ Th. krystallisirtem Sulfat, gelöst in 10

r) unter Umrühren allmählich in eine kochende Auflösung Th. Soda im zwanzigfachen Gewichte Wasser, indem e Flüssigkeit fortwährend im Sieden und schliesslich deut-kalisch erhält. Dadurch gewinnt man einen dichten, sich setzenden Niederschlag $(CO^3Zn)^2 + 3\,Zn(OH)^2$, von wel-nan nach dem Erkalten die Flüssigkeit möglichst voll-abgiesst und durch reines Wasser ersetzt. Nachdem derschlag damit aufgekocht, das Wasser weggegossen se Behandlung nochmals mit neuem Wasser wiederholt , gibt man denselben auf das Filtrum und wascht ihn s das Filtrat sich frei von Natriumsulfat erweist.

is scharf getrocknete Carbonat erhitzt man in kleinen en in einem Glaskolben über freiem Feuer, wodurch es Vasser und Kohlensäure abgibt. Kocht man eine Probe dieser Art hergestellten Zinkoxydes mit ein wenig Was-l filtrirt, so zeigen sich, selbst nach sehr sorgfältigem chen des Carbonates, doch noch Spuren von Schwefel-Diese, d. h. der geringe Rückhalt an Natriumsulfat oder em Zinksulfat kann durch kochendes Wasser entfernt , womit sich auch wohl das Abschlämmen des Präparates en lässt.

s Auswaschen des basischen Zinkcarbonates ist viel iger, wenn man es aus kalter Lösung fällt, oder wenn e Sodalösung in die Zinklösung fallen lässt. Bei letz-Verfahren mengen sich dem Carbonate sehr leicht ba-Sulfate des Zinks bei, welche selbst in kochendem Was-ig löslich sind:

sammensetzung.	Zn 65	80,25
	O 16	19,75
	ZnO 81	100,00

genschaften. Das auf trockenem Wege erhaltene Zink-besonders die feinste lockerste Sorte, ist ein eben so amorphes Pulver, wie das aus dem Carbonat dargestellte. ecifisches Gewicht beträgt nahezu 5, etwas weniger als r gelegentlich in Zinköfen zu treffenden hexagonalen e des Oxyds, deren specifisches Gewicht zwischen 5,6 iegt.

weilen zeigt das Zinkoxyd eine äusserst schwache bung; es wird immer schön citrongelb, wenn man t. Diese Färbung ist von keiner chemischen Ver-g begleitet und verschwindet bei der Abkühlung sofort Bei Lampenlicht und durch ein Cobaltglas betrachtet, t das glühende gelbe Zinkoxyd beinahe weiss. In der

Löthrohrflamme leuchtet es, was noch kurze Zeit hindurc Dunkeln fortdauert. Es ist nicht schmelzbar und lässt nicht verflüchtigen. Weder kochendes Wasser, noch Zu lösung oder Glycerin vermögen Zinkoxyd aufzulösen; voll men frei von Alkali, verändert es auch das empfindlichste muspapier durchaus nicht. Dem Zinkoxyd kommt auch Eigenschaft des „Deckens" zu, aber in viel geringerem G als dem Bleiweisse; letzteres kann als Farbe nicht ganz Zinkweiss ersetzt werden.

Prüfung. Das Zinkweiss kann geringe Mengen M enthalten, welche beim Uebergiessen einer mit Wasser an benen Probe mit verdünnter Schwefelsäure eine Entwick von Wasserstoff veranlassen würden. Durch verdünnte E säure wird das Zink langsam aufgelöst, so dass man dieselbe das Oxyd wegnehmen und einen Rückstand von tall erhalten kann, welcher sich in Salpetersäure unter wickelung rother Dampfe auflösen lässt; ausserdem k auch Kieselsäure hierbei zurückbleiben. Man muss sich zeugen, ob nicht Kohlensäure die Gasentwickelung verar da das Zinkoxyd einige Neigung hat, aus feuchter Luft Ko säure anzuziehen. Das Wasser, womit man Zinkoxyd gekoch darf weder Schwefelsäure noch Chlor enthalten und höch eine äusserst schwach alkalische Reaction darbieten, da der That schwierig ist, das mit Hülfe von Alkalien ge basische Carbonat vollständig auszuwaschen. Die Lösung Zinkoxyds in verdünnter Schwefelsäure muss ohne Rück erfolgen; die Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoff verändert werden. Die Auflösung des Zinkoxyds in Essig verhält sich, wie bei Zinkacetat § 269 angegeben. Da weilen unter Zinkweiss auch Schwefelzink verstanden wir ist auch auf letzteres Rücksicht zu nehmen.

Die feinste Sorte des Zinkweisses ist dem aus Car dargestellten gleich zu stellen.

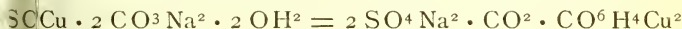
Geschichte. DIOSCORIDES kannte schon das Zinkoxyd bei Gelegenheit der Messingdarstellung auftrat, unter dem N *Καδμεία*, worunter freilich auch Galmei verstanden wurde. lockere herumfliegende Zinkoxyd, *Pompholyx*, verglich CORIDES mit Wollbüscheln, daher der spätere Name philosophica. Aus der Vergleichung mit Schnee, Nix, ent den die Bezeichnungen Nihilum album und Flores zinci. LIBAVIUS, ungefähr 1597, hiess das durch Verbrennung Metalles entstehende Zinkoxyd gar *Spiritus* volatilis cadı auch die Gelbfärbung des Oxydes in der Glühhitze entging

Dasselbe wird seit 1771 arzneilich angewendet. Die im vorigen Jahrhunderte aufgetauchten Anregungen zum e des Bleiweisses durch das nicht giftige und in Berüh- nit Schwefelwasserstoff sich nicht schwärzende Zinkoxyd, lurch LASSAIGNE wieder aufgenommen, führten erst 1849 die Bemühungen des Pariser Malers LECLAIRE zum Ziele ıben dem Zinkweiss eine wichtige Stelle neben dem Blei- (siehe dieses) gesichert.

§ 176. KUPFEROXYD.

orkommen. Kupferoxyd findet sich als *Melakonit* in :her Menge derb oder pseudomorph krystallinisch im Ge- les Lake Superior in Nordamerica und als *Tenorit* in länzenden Krystalltäfelchen am Vesuv.

arstellung. Durch Carbonate wird in der Kälte aus salzen sehr voluminöses basisches Carbonat von bläu- Farbe niedergeschlagen:



$$SO^4Cu \cdot 2\,CO^3Na^2 \cdot 2\,OH^2 = 2\,SO^4Na^2 \cdot CO^2 \cdot CO^6H^4Cu^2$$

'ird dieses erwärmt, so geht es in grünes, körniges, dem Natur in grossen Mengen vorkommenden *Malachit* $u + Cu(OH)^2$ gleich zusammengesetztes Carbonat über:



$$CO^6H^4Cu^2 = OH^2 \cdot CO^5H^2Cu^2$$

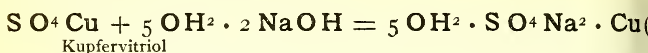
ieses Salz wird beim Kochen nicht schwarz, wenn es :was concentrirten Lösungen gefällt wird, wohl aber bei dung verdünnter Auflösungen. Digerirt man den Nieder- mit Sodalösung bei 50°, so wird er in die braune Ver- g $Cu^8CO^3, 5\,OH^2 = CuCO^3, 7\,CuO, 5\,OH^2$ verwan- ler nach lange anhaltendem Sieden in das schwarze Car- $Cu^6CO^8 = CuCO^3, 5\,CuO$, welches bei noch längerem ı endlich alle Kohlensäure verliert.

eutrales Kupfercarbonat CO^3Cu ist nicht darstellbar, ıber eine Anzahl noch anderer wasserhaltiger basischer ıate, welche zum Theil auch in der Natur vorkommen. liche Kupfercarbonate verlieren von ungefähr 200° ab die säure, halten aber selbst bei noch etwas höherer Tem- r Wasser zurück, das sie erst in gelinder Glühhitze ab-

'enn man 7 Th. Kupfervitriol, in 35 Th. heissem Wasser mit einer kochenden Lösung von 8 Th. Soda in 40 Th. r vermischt, so erhält man einen Niederschlag, der sich

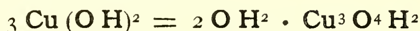
gut absetzt und nach dem Auswaschen, Trocknen und G das Oxyd als zartes Pulver liefert.

Durch ätzende Alkalien wird aus Kupferoxydsalzen Kupferhydroxyd gefällt, z. B.



$$SO^4Cu + 5\,OH^2 \cdot 2\,NaOH = 5\,OH^2 \cdot SO^4Na^2 \cdot Cu($$
Kupfervitriol

Nach einiger Zeit, sehr bald beim Kochen, namentl Gegenwart von überschüssigem Alkali verliert das Hyd Wasser und wird dunkelbraun:



$$3\,Cu(OH)^2 = 2\,OH^2 \cdot Cu^3O^4H^2$$

Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° stellt letztere Hydroxyd ein schwarzbraunes amorphes Pulver vo Zusammensetzung $Cu^6O^7H^2 = (CuO)^6, OH^2$ dar, welche erst in gelinder Glühhitze in rein schwarzes wasserfreies verwandelt.

Zur Darstellung von höchst feinpulverigem reinen K oxyd eignet sich auch das Kupferhydroxyd, welches sich Kochen des Kupferacetates (s. dieses § 277) abscheidet. Oxyd ist ferner zu erhalten durch Glühen des Salpeter salzes, weniger gut durch langes Glühen des Metalles a Luft oder des Vitrioles. In solcher Art dargestelltes Ox dichter und zu pharmaceutischer Anwendung ungeeignet.

Zusammensetzung.			
	Cu	63	79,7
	O	16	20,3
	Cu O	79	100,0

Eigenschaften. Das durch Fällung erhaltene und eben bis zur Entwässerung geglühte Oxyd ist ein schwarzes amorphes Pulver von 6,2 bis 6,4 sp. G. In der des Porcellanofens zeigt es sich etwas flüchtig, verliert beim Schmelzen in sehr hoher Temperatur, wie es so einen Theil des Sauerstoffes. Es zeigt Neigung, Wasse zunehmen, besonders das gelinde geglühte, und ist demg in geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Mit Ammoniak geschüttelt liefert das Kupferoxyd prachtvoll blaue Lösung, besonders rasch nach Zusatz etwas Salmiak. Diese Flüssigkeit (Kupferoxydammoniak) mag Cellulose aufzulösen.

Prüfung. Wasser, welches man mit Kupferoxyd erw darf weder Lakmus verändern, noch beim Verdampfen

tand hinterlassen. Der Verlust, den das Oxyd beim Glühen soll 3 bis 4 pC nicht übersteigen und nur aus Wasser en. Wäre das Oxyd aus Nitrat hergestellt und nicht end geglüht, so würde sich ein Gehalt an Salpetersäure r erstern Prüfung oder beim Erhitzen für sich oder mit itrirter Schwefelsäure zu erkennen geben. In verdünnter felsäure und Salpetersäure muss das Präparat ohne n leicht und vollständig löslich sein; nachdem durch felwasserstoff das Kupfer aus dieser Lösung gefällt ist, ie sogleich abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen nichts assen.

eschichte. Schon DIOSCORIDES und PLINIUS kannten den hammerschlag, *Ἄνθος χαλκοῦ,* und letzterer hob hervor, sse roth sein, *schwarzer* sei zu stark gebrannt. Durch von Kupferblech wurde im Mittelalter Kupferoxyd für lasmalerei bereitet. ANGELUS SALA stellte 1608 das durch Glühen des Kupfervitrioles dar und lehrte diese nigra vitrioli leviuscula" auswaschen, „donec omnis salsedinis deprehendatur".

§ 177.

QECKSILBEROXYD. — HYDRARGYRUM OXYDATUM.

arstellung. I. auf trockenem Wege. Man übergiesst Quecksilber mit 3 Th. Salpetersäure von $1{,}_{20}$ sp. Gew. efördert nach einem Tage die Auflösung des Metalles gelinde Wärme. Ist das Metall verschwunden, so setzt och 1 Th. desselben zu und dampft unter Umrühren zur ne ein, indem man das Gemenge von Nitrat und Metall auf das innigste zusammenreibt. Man erhitzt es hierauf Schale bis es keine braungelben Dämpfe mehr ausgibt, esst es mit Wasser, worin $^1/_{10}$ Th. krystallisirtes Natrium- at aufgelöst ist, und kocht während einiger Zeit unter ren. Schliesslich wird das Oxyd auf dem Filtrum mit m Wasser von Natriumcarbonat frei gewaschen, im ln getrocknet und aufbewahrt.

as Quecksilbernitrat zerfällt beim mässigen Glühen in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes und Sauer- Die obige Vorschrift beruht darauf, dass metallisches silber, welches man mit dem Nitrat innig gemengt er- eicht in Oxyd verwandelt wird.

II. auf nassem Wege. Man tropft unter Umrühren 1 Quecksilberchlorid gelöst in 20 Th. Wasser von ungefähr allmählich zu 1 Th. Natronlauge von 1,334 spec. Gew., w mit 10 Th. Wasser von 20 bis 30° verdünnt worden war. Niederschlag wird durch wiederholtes Aufgiessen von re Wasser gewaschen, leicht getrocknet, mit Natronlauge von obigen Stärke bei 30° bis 40° digerirt und endlich auf Filtrum ausgewaschen, bis sich im Filtrate weder Chlor Natron mehr nachweisen lässt. Die Abwesenheit des let ist darzuthun, indem man das Waschwasser langsam auf Sublimatlösung fliessen lässt. Bei der geringsten Menge Na entsteht an der Berührungsfläche nach einiger Zeit eine w liche oder gelbliche Trübung. Sehr empfindliches Lak papier wird durch das in Wasser in allerdings nur äus geringer Menge gelöste Quecksilberoxyd schwach blau gef kann also nicht unbedingt als Prüfungsmittel dienen.

Das Quecksilberchlorid wird durch Aetznatron ohne dung eines Quecksilberhydrates zerlegt:



$$HgCl^2 \cdot 2\,NaOH = OH^2 \cdot 2\,NaCl \cdot HgO$$

Wird Natronlauge in die Sublimatlösung getropft, so b sich schwer lösliche Oxychloride des Quecksilbers, deren treten selbst bei dem umgekehrten Verfahren nicht leich vermeiden ist. Die nachträgliche Digestion des Präparates Lauge hat den Zweck, dieselben jedenfalls in Oxyd übe führen.

In kleinern Mengen lässt sich das Quecksilberoxyd bequem bereiten, indem man Sublimatlösung in der Kält überschüssiges Kalkwasser tropft, dieses sogleich nach Klärung vom Absatze weggiesst und letztern mit kaltem Wa auswascht. Heisses Wasser würde Beimischung von Calc hydroxyd veranlassen.

Zusammensetzung.	Hg	200	92,6
	O	16	7,4
	HgO	216	100,0

Eigenschaften. Das auf trockenem Wege erhaltene Qu silberoxyd bildet rothe Krystallschuppen von nahezu 11 s Gew. In dem durch Erhitzen des Metalles an der Luft er tenen Oxyd sind monoklinische Formen zu erkennen. D Cobaltglas betrachtet oder mässig erhitzt sieht das kryst nische Quecksilberoxyd violettroth aus; bei 400° wird es dunkel violett, fast schwarz, bietet jedoch in der Kälte wi

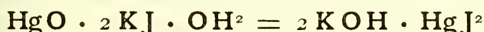
sprüngliche Farbe dar. In Temperaturen über 400° zer-s in seine Bestandtheile, was bei Gegenwart oxydations-r Körper, zumal organischer, schon von 260° ab der st und auch an der Oberfläche des Oxydes in geringem durch den Einfluss des Lichtes eintritt.

as Wasser vermag eine äusserst geringe Menge Queck-xyd aufzunehmen, welche aber selbst dann noch höchst eutend ist, wenn man beide Substanzen in geschlossener bei 170° stundenlang auf einander wirken lässt. Jedoch ckt das erkaltete Filtrat deutlich metallisch, bläut rothes uspapier und wird durch Schwefelammonium bräunlich. ngsamer Abkühlung opalescirt diese Auflösung ein wenig sst eine unbedeutende Menge amorphes Quecksilberoxyd

urch Gegenwart von fixen Alkalien, Zucker oder Gly-wird die Löslichkeit desselben in Wasser nicht erhöht. ngerem Kochen des Oxydes mit Rohrzucker zeigt sich Veränderung, während dasselbe durch Milchzucker und rascher durch Traubenzucker allmählich geschwärzt wird, Oxydul entsteht oder Metall abgeschieden wird.

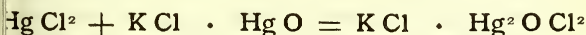
iese Reductionen treten nach wenigen Augenblicken ein, man etwas Natron oder Soda zugibt und aufkocht.

as Quecksilberoxyd ist sehr geneigt, Sauerstoff gegen Brom und Jod auszutauschen. Schüttelt man es mit rigen Lösungen der Haloïdsalze, so entsteht eine gewisse der betreffenden Quecksilberhaloïdverbindung, z. B.



$$HgO \cdot 2KJ \cdot OH^2 = 2KOH \cdot HgJ^2$$

Venn auch diese Zersetzung bei weitem nicht vollständig h geht, so verräth sie sich doch sogleich durch die alkalische on des Filtrates. Ebenso tritt Ammoniak auf, wenn man silberoxyd mit Salmiaklösung digerirt. Aus wässeriger hloridlösung wird durch Quecksilberoxyd Eisenhydroxyd Mit einer Lösung des Salzes $HgCl^2 + KCl$ erwärmt sich das Quecksilberoxyd grösstentheils in schwarzes lorür um:

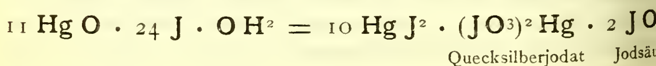


$$HgCl^2 + KCl \cdot HgO = KCl \cdot Hg^2OCl^2$$

on besonderem Interesse ist das Verhalten des Queck-xyds zu Jod. Wenn man Jodwasser, das durch Schütteln d nach einigem Stehen braun geworden ist, wiederholt eine Schicht des rothen oder gelben Oxydes filtrirt, so man ein farbloses, nicht saures Filtrat, welches an Pe-näther oder Schwefelkohlenstoff kein Jod abgibt, aber

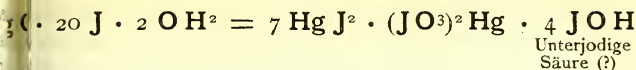
aus Jodkalium sofort Jod in Freiheit setzt. Dampft man Filtrat bis auf ein sehr geringes Volum ein, so scheidet eine höchst geringe Menge rothes und gelbes Quecksilber und Quecksilberoxyd aus; die Flüssigkeit reagirt nun gew lich sauer und enthält, neben Jodsäure, eine niedrigere Ox tionsstufe des Jodes, vielleicht unterjodige Säure J O H. das Quecksilberoxyd in Wasser etwas löslich ist, so wi unter Umständen hinreichen, die freie Säure beim Abdam zu sättigen; man erhält bisweilen in der That einen neut Rückstand.

Erwärmt man Quecksilberoxyd, Jod und Wasser öfterem Schütteln in geschlossener Flasche im Wasserbad wird das Jod reichlicher in Form einer Säure gelöst, immerhin vorwiegend zur Bildung von Quecksilberjodid wendet, welchem sich etwas Quecksilberjodat beimischt, selbst von kochendem Wasser nicht gelöst wird. Das far Filtrat (F) zeigt Reactionen, welche von denen der Jod mehrfach abweichen, z. B. in folgenden Puncten. Tropft verdünnte Salzsäure dazu, so scheidet sich Jod aus und die Flüssigkeit braun, aber nach kurzem Stehen tritt w Farblosigkeit ein. Versetzt man F sogleich mit concent Salzsäure, so wird das anfangs ausgeschiedene Jod sofort der gelöst und die Flüssigkeit entfärbt sich. Jodsäure hing wird durch verdünnte Salzsäure nicht verändert und entwi mit concentrirter Säure, nicht Jod. Aus der Flüssi F wird durch concentrirte Schwefelsäure Jod frei gemacht, auf Zusatz von Salzsäure entsteht dann eine durch Chlor gefärbte Zone. Jodsäure hingegen wird durch Schwefels nicht zersetzt, wohl aber tritt nach Zusatz von Salzsäure Chlorentwickelung ein oder bei grosser Concentration fällung gelber Flocken von Jodchlorid JCl^3. Bromkaliumlö zu F gesetzt, bewirkt Abscheidung von Brom, nicht von in Schwefelammonium ruft F sehr reichlichen Niederschlag Schwefel hervor. Die Flüssigkeit F hat ferner wie eine säurelösung die Eigenschaft, Indigo zu bleichen und aus kaliumlösung, besonders nach Zusatz einer Säure, Jod a scheiden; auch durch schweflige Säure und Schwefelwasser wird Jod in Freiheit gesetzt. Es ist hiernach möglich, beim Kochen von Quecksilberoxyd, Jod und Wasser und schon bei Einwirkung in der Kälte folgende Reactionen treten:



$$11\,HgO \cdot 24\,J \cdot OH^2 = 10\,HgJ^2 \cdot \underset{\text{Quecksilberjodat}}{(JO^3)^2Hg} \cdot \underset{\text{Jodsä}}{2\,JO}$$

und daneben



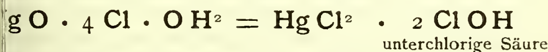
$$\ldots 20\,J + 2\,OH^2 = 7\,HgJ^2 + (JO^3)^2Hg + 4\,JOH$$
Unterjodige Säure (?)

...ıpft man die Flüssigkeit F ein, so scheidet sich etwas ...ksilber ab, dann ein gelbes Häutchen, aus JO^2, HgO ...J^2 bestehend, und das Filtrat gibt bei weiterer frei- Verdunstung ansehnliche, sehr wohl ausgebildete, kry- ...phisch bestimmt zu identificirende Kryställchen von ... neben sehr geringen Mengen einer ebenfalls weissen, ... deutlich krystallisirten Substanz (JOH?).

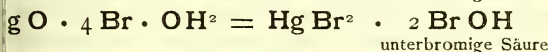
...h wenn man Quecksilberjodid mit Quecksilberoxyd ... kocht, erhält man ein Filtrat, welches gleichfalls ähn- ...ıctionen darbietet wie F; selbst in Jodwasser, welches ... stark concentrirt, lässt sich Jodsäure nachweisen, so ... Oxydation des Jods durch Quecksilberoxyd nicht so ...allen kann.

...eroxyd verhält sich wenigstens mit Rücksicht auf Jod- ...u Jod ähnlich wie das Quecksilberoxyd. Ebenso, doch ...gsamer wirkt Bleihyperoxyd; Manganhyperoxyd und ...yd hingegen sind nicht im Stande, Jodwasser zu ent- ...ıd jene muthmassliche Lösung von unterjodiger Säure ... zu erzeugen.

...ın Chlor und Brom mit Wasser und Quecksilberoxyd ...lt werden, so entsteht unterchlorige Säure (vergl. bei ... § 260) und unterbromige Säure:

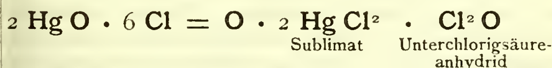


$$\ldots gO + 4\,Cl + OH^2 = HgCl^2 + 2\,ClOH$$
unterchlorige Säure



$$\ldots gO + 4\,Br + OH^2 = HgBr^2 + 2\,BrOH$$
unterbromige Säure

...ıes und rothes Quecksilberoxyd verhalten sich hierbei ...ıber bei Ausschluss von Wasser wird letzteres durch ...cht verändert, während das gelbe Oxyd unter Ent- ...g von Licht und Wärme zu folgender Reaction An- ...:



$$2\,HgO + 6\,Cl = O + 2\,HgCl^2 + Cl^2O$$
Sublimat — Unterchlorigsäure-anhydrid

...ergiesst man Quecksilberoxyd mit concentrirter Bal- ...e von $0{,}_{934}$ sp. Gew. bei 15°, so entsteht eine schön ...rbte Lösung eines basischen, nicht krystallisirbaren ...ıtes. Je nachdem man gelbes oder rothes Quecksilber- ... diesem Versuche verwendet, ist bisweilen die Färbung

der Auflösung, besonders beim Verdünnen mit Weingeis verschieden. Die gleiche Färbung wird auch durch et niger concentrirte Säure hervorgerufen, wenn man sie Oxyde gelinde erwärmt; letzteres muss in jedem Falle i lichem Ueberschusse vorhanden sein.

§ 178.

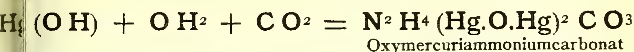
Gelbes Quecksilberoxyd. Das auf *nassem We gestellte Quecksilberoxyd* ist amorph und von *gelbe* rother Farbe. Durch Cobaltglas betrachtet, erscheint e lich gelb, beim Erhitzen violett, nimmt aber in der Kä der die rein gelbe Farbe an. In den oben erwähnte hungen verhält es sich wie das krystallinische *rothe* unterscheidet sich aber von diesem sehr dadurch, dass im ganzen viel leichter veränderlich erweist. Schon den dargeboten, wird es schneller zu Oxydul oder Metall und verwandelt sich weit rascher in die entsprechenden Salze, wenn es mit Auflösungen anorganischer und org Säuren geschüttelt wird, z. B. mit Weinsäure, Citr Oxalsäure, Phosphorsäure. Rothes Oxyd wird erst all besonders in der Wärme, angegriffen. Denselben Unt bieten die beiden Oxyde, besonders auffallend auch i Verhalten zu Jodsäure dar.

Ameisensäure verbindet sich in der Kälte mit beiden zu weissem Salze, aber schon bei einer Temperatur bis 70° scheidet sich aus der Krystallmasse, welche da Quecksilberoxyd geliefert hatte, schwarzes metallisches silber aus, erst später auch aus dem Formiate des Oxydes.

Trocknet man die Oxyde mit weingeistiger Sublima ein, so liefert das gelbe Quecksilberoxyd weisse Oxyc während das rothe Oxyd schwarze Verbindungen gibt.

Schüttelt man gelbes Oxyd mit starkem Ammoni wird es graulichweiss, während sich das rothe selbst Wärme anfangs kaum verändert. Rothes sowohl als Oxyd eignen sich aus einer Salmiaklösung Chlor an, s Ammoniak frei wird. Erwärmt man kleine Mengen der mit concentrirter Salmiaklösung kurze Zeit, so wird n gelbe weiss oder doch weisslich. Die Entfärbung de beruht auf der Bildung der durch Digestion mit Am leichter zu gewinnenden Verbindung $NHg^2(OH) +$ Diese mag als Ammoniumhydroxyd aufgefasst werden,

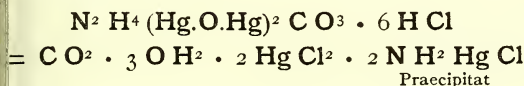
I^2 vertreten sind durch Hg^2. Unter Wasser mit Kohlen-
handelt, geht sie in das Carbonat eines Diammoniums
orin die Stellen von $2\,H^2$ nunmehr durch $(Hg.O.Hg)^2$
men werden:



$$(OH) + OH^2 + CO^2 = N^2H^4(Hg.O.Hg)^2CO^3$$

Oxymercuriammoniumcarbonat

Carbonat liefert mit Salzsäure Quecksilberchlorid und
at (§ 289):



$$N^2H^4(Hg.O.Hg)^2CO^3 \cdot 6\,HCl$$
$$= CO^2 \cdot 3\,OH^2 \cdot 2\,HgCl^2 \cdot 2\,NH^2HgCl$$

Praecipitat

Sulfat des Oxymercuriammoniums $N^2H^4(Hg.O.Hg)^2.SO^4$
beim Uebergiessen von Quecksilbersulfat mit Ammoniak
utlich krystallinisches Pulver. Andere Salze dieses
uriammoniums können nur in Verbindung mit gewöhn-
uecksilberoxydsalzen erhalten werden.

Prfung. Beim Erhitzen darf das Quecksilberoxyd keine
ämpfe von Stickstoffdioxyd ausgeben und muss sich
h ohne Rückstand verflüchtigen lassen. Auf Salpeter-
d aber schärfer geprüft, indem man das Oxyd mit
asser schüttelt und einige cc concentrirter Schwefel-
zu gibt; nach der Klärung lässt man eine gesättigte
ollösung darauf fliessen, und neigt das Rohr sehr
ei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine dunkel-
Zone. Mit dem Oxyde geschütteltes kaltes Wasser
nuspapier nicht verändern oder höchstens nach einigen
die dem Quecksilberoxyd eigene schwach alkalische
darbieten. Beim Erwärmen mit Salpetersäure, Salz-
ssigsäure muss es sich leicht auflösen und sich auch
erweisen.

sert fein zerriebenes rothes Oxyd nähert sich in Be-
Färbung etwas dem gelben, doch lässt sich letzteres
dem oben erwähnten abweichenden Verhalten er-

hichte. Schon Geber, einer der bedeutendsten
n Chemiker, bereitete im VIII. Jahrh. rothes Oxyd
hr langes Erhitzen des Quecksilbers; wegen dieser
g ohne sichtbare Einwirkung eines andern Körpers
sselbe später als Mercurius *praecipitatus per se* be-
Raimundus Lullus stellte das Oxyd im XIII. Jahr-
us dem Nitrat dar. Boyle (1675) und Cadet (1774)
darauf aufmerksam, dass das Oxyd ohne Reductions-

mittel schon durch Erhitzung allein metallisches Que liefert und PRIESTLEY entdeckte, von derselben Thatsa gehend, noch im gleichen Jahre den Sauerstoff.

§ 179. AQUA PHAGEDAENICA.

Nach Vorschrift der Pharmacopöen wird 1 Th. Que chlorid mit 300 Th. Kalkwasser geschüttelt. Das Que tauscht Chlor gegen Sauerstoff um und scheidet sich fein zertheiltes gelbes Oxyd aus:



$$Hg\,Cl^2 \cdot Ca\,O = Ca\,Cl^2 \cdot Hg\,O$$

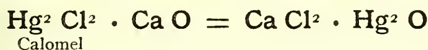
271 Th. Quecksilberchlorid bedürfen zur Zersetzun Calciumoxyd, auf 1 Th. des erstern also $0{,}_{207}$ Th. Ca ungefähr 17° löst sich diese Menge Kalk in 160 Th. auf; 300 Th. richtig beschaffenen Kalkwassers werd sicher zur völligen Zersetzung des Sublimates genüg die Mischung muss noch nahezu die Hälfte des Kalkwa unverändertem Zustande enthalten. Aus diesem wür bei Zutritt der Luft allmählich Calciumcarbonat absetze die Mischung nicht gut verschlossen aufgehoben würde. abgesehen empfiehlt es sich auch deshalb nicht, di phagedaenica vorräthig zu halten, weil das Quecksil kein sehr lichtbeständiger Körper ist.

Die Benennung des Präparates bezieht sich auf φ das Geschwür.

Tropft man verdünnte Sublimatlösung zu übersch Kalkwasser, so entsteht im ersten Augenblicke ein rein Niederschlag (Oxychlorid oder Hydroxyd?) an der Ber fläche, der beim Schütteln sogleich verschwindet od wird. Auf fernern Zusatz von Sublimat scheidet sic gelbes Oxyd aus. Lässt man Kalkwasser tropfenweise schüssiger gesättigter Sublimatlösung treten, so beobach einen bräunlichen Niederschlag, der beim Umschütte schwindet. Vermuthlich besteht er aus einem der zah Oxychloride (z. B. $Hg\,O$, $2\,Hg\,Cl^2$?) und wird durc Ueberschuss von Sublimat in ein im Wasser lösliches chlorid verwandelt. Durch mehr Kalkwasser entstehen Oxychloride, z. B. $(Hg\,O)^6\,Hg\,Cl^2$, welchen schliesslic noch mehr Kalkwasser das Chlor vollständig entzogen dass zuletzt alles Quecksilber als Oxyd ausgeschieden

Aqua phagedaenica nigra.

Pharmacopoea Germanica darzustellen durch genaues von Calomel mit 60 Th. Kalkwasser. Zum Gebrauche Mischung jeweilen frisch bereitet und der schwere arze Absatz durch Schütteln in der Flüssigkeit ver- r besteht hauptsächlich aus Oxydul:



$$Hg^2\,Cl^2 \cdot Ca\,O = Ca\,Cl^2 \cdot Hg^2\,O$$

Calomel

Th. Calomel erfordern 56 Th. Calciumoxyd, 1 Th. des lso $0{,}_{119}$ Ca O. Diese Menge erfordert (vergl. bei droxyd § 173) mindestens 78 Th. Wasser zur Auf- o dass die hier vorgeschriebenen 60 Th. Kalkwasser mtliches Quecksilberchlorür zu zersetzen vermögen. rat ist also ein Gemenge von fein zertheiltem Oxydul Chlorür in chlorcalciumhaltigem Wasser. Die Zer- es Calomels durch das Kalkwasser erfolgt nicht so h; selbst bei einer unzureichenden Menge des letzteren angs die Flüssigkeit noch alkalisch.

ksilberoxydul entspricht folgender Zusammensetzung:

2 Hg	400	$96{,}_{15}$
O	16	$3{,}_{85}$
Hg^2O	416	$100{,}_{00}$

st ein schwarzes geschmackloses Pulver von $10{,}_{69}$ venn es durch überschüssiges Kalkwasser oder Aetz- ıs Calomel dargestellt wird. Die geringe Menge ist nur lose gebunden; das Oxydul zerfällt durch hiedenartigsten Einflüsse leicht in Metall und Oxyd lich in seine beiden elementaren Bestandtheile. Es möglich, dass Quecksilberoxydul überhaupt in freiem gar nicht besteht und jenes schwarze Pulver schon nge von fein zertheiltem Metall mit Oxyd ist. Schüt- Calomel mit überschüssigem Kalkwasser, so gibt der hene schwarze Niederschlag an verdünnte Salzsäure ksilber ab. Enthielt das sogenannte Oxydul nicht yd, so muss es dnrch die Salzsäure in Metall und egt worden sein.

ırt man die Oberfläche des in einem Proberohre ent- erdünnten Kalkwassers mit einem Glasstäbchen, das verdünnten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat befeuchtet ist, so entsteht ein weisser Niederschlag,

vermuthlich von Quecksilberoxydulhydrat (Mercurohy
welcher aber sofort braun (Mercuro-Oxychlorür?) w
weiter in schwarzes Oxydul übergeht. Man kann si
in umgekehrter Weise von dem vorübergehenden A
jenes weissen Niederschlages überzeugen, indem ma
Kalkwasser auf Mercuronitrat fliessen lässt.

§ 180. BLEIOXYD. — LITHARGYRUM.

Darstellung. An der Luft erhitztes Blei verbr
Oxyd, welches in grossem Masstabe bei dem Abtrei
Werkbleies (vergl. bei Silber § 8 p. 23) erhalten wir
Bleioxyd schmilzt hierbei und erstarrt zu glänzenden
schuppen, *Bleiglätte*, welche je nach ihrer mehr oder
gelben bis gelbrothen Farbe als *Silberglätte* und *G*
unterschieden wird. *Massicot* heisst ein durch schw
Glühen des Metalles dargestelltes, mehr gelbes und nich
lich krystallinisches Bleioxyd. Bei diesen Producten me
scher Processe geht man nicht auf die Gewinnung rei
oxydes aus; dasselbe kann von dem sehr häufig darin
menden Kupferoxyd durch Digestion mit Ammoniak o
moniumcarbonat befreit werden. Reines Bleioxyd er
durch gelindes Glühen des Carbonates, Nitrates oder
des Bleies.

Zusammensetzung.	Pb	207	92,8
	O	16	7,2
	Pb O	223	100,0

Eigenschaften. Schmilzt man Bleioxyd mit 6 Th.
hydroxyd im Silbertiegel, so erhält man octaëdrische
chen des Bleioxydes, welche dem rhombischen Syste
hören; die Glätte zeigt nicht deutlich ausgebildete
formen.

Das specifische Gewicht der Bleiglätte beträgt 9,2
sie färbt sich beim Erhitzen braunroth, schmilzt bei R
hitze und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Di
der Glätte hängt namentlich auch mit der Art der Ab
zusammen; erhitzt man z. B. schön gelbrothe Schup
Goldglätte über der Gasflamme im bedeckten Tiegel
nahe zum Schmelzen, so sieht sie nach raschem Erkal
bend gelb aus. In der Weissglühhitze verflüchtigt
Bleioxyd, doch schwieriger als das Metall. Das ge
Oxyd sieht röthlich gelb aus und wird als *„Litharg*

um" bezeichnet, wenn es sehr fein gemahlen und ge- ist.

it man Bleioxyd mit Wasser und filtrirt bei Siedhitze, rt das Filtrat entschieden alkalisch und wird durch vasserstoff bräunlich gefärbt; die äusserst geringe es so erhaltenen Schwefelbleies senkt sich langsam i.

kochend filtrirte wässerige Auflösung des Bleioxyds macklos und lässt nach völligem Erkalten den gerin- ılt an letzterem in Form weisser Flöckchen von Hy- ıllen, welche sich unter dem Microscop, zumal im po- Lichte als zarte Nädelchen erweisen. Giesst man gerem Stehen das Wasser klar ab, so enthält es nur iusserst wenig Bleioxyd, dass es durch Schwefelwasser- t mehr angezeigt wird. Wohl aber nimmt ein höchst ches Lakmuspapier immer noch eine schwache, aber nbare blaue Färaung an, wenn es mit diesem Filtrate t wird. Bleioxyd löst sich in ziemlicher Menge auf, n es in geschlossenem Rohre mit reinem ausgekochtem ıuf 170° erhitzt; nach dem Erkalten findet sich die mit weissem Hydroxyd belegt, welches ziemlich fest Letzteres ($Pb^3 O^4 H^2 = 3 Pb O + O H^2$) entsteht auch eringer Menge durch längere Berührung von blankem lufthaltigem reinem Wasser; bei längerem Stehen an bildet sich auch Carbonat. Enthält das Wasser Kohlen- d Salze, so wirkt es auffallend weniger, so gut wie auf das Metall, so dass Quellwasser durch Bleiröhren verden kann, ohne bleihaltig zu werden. Erhitzt man Blei mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser auf bedeckt es sich mit weissem Hydroxyd, während ge- Quellwasser oder Brunnenwasser unter denselben Um- das Metall kaum verändert; letzteres erscheint nur gelaufen, aber nicht weiss.

nischt man Bleiessig mit viel Ammoniak, so setzen ı einigen Stunden aus der klaren Lösung Krystallnadeln ıydroxyd ab. Ebenso wird dasselbe ausgeschieden, n gepulverte Glätte mit starkem Ammoniak einige in geschlossener Röhre auf 110° erhitzt wird; selbst samer Abkühlung nimmt jedoch das Hydroxyd nicht ystallform an.

egen entsteht wasserfreies, krystallisirtes Bleioxyd, wenn h Ammoniak aus Bleiessig gefälltes Hydroxyd mit Am- in geschlossenem Rohre auf dem Wasserbade einen erwärmt.

Durch Glycerin und wässerige Lösungen von I
Gummi, Milchzucker, Traubenzucker und Rohrzucker w
sonders in der Wärme des Wasserbades, mehr Bleiox
genommen, als von reinem Wasser. Die Filtrate sind
wendung von Gummi und Rohrzucker farblos und ge
sofern die Einwirkung nur einige Stunden dauert, und da
gelöste Oxyd ist bedeckt von einer weissen Schicht eine
lichen Verbindung mit vorwaltendem Bleioxyd. Digeri
Glycerin von $1{,}_{20}$ sp. G. im Wasserbade mit fein gesc
tem Bleioxyd, so setzt sich beim Erkalten krystallinische
alkalisch reagirendes Hydroxyd am Glase fest. Schütt
Bleioxyd bei Wasserbadtemperatur mit Milchzucker ode
benzucker in concentrirter Lösung, so erhält man se
ein rothbraunes, nach Caramel riechendes Filtrat.

Das Bleioxyd verbindet sich beim Zusammenscl
leicht mit Kieselsäure zu Gläsern (Glasur der Thong
Es löst sich, ungeachtet seiner stark basischen Natur,
ätzenden Alkalien, sogar in Ammoniak (vergl. p. 483).

Prüfung. Zum pharmaceutischen Gebrauche die
die gemahlene Glätte, welche beim Zerreiben und Sch
leicht Kohlensäure aufnimmt. Wenn das Präparat na
Anreiben mit Wasser auf Zusatz von Salpetersäure bra
muss es durch gelindes Glühen von Kohlensäure befreit
Diese Lösung prüft man durch Uebersättigung mit Am
auf Kupfer und fällt einen andern verdünnten Theil mit Sc
säure. Die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit darf be
dampfen und Glühen höchstens etwas Eisenoxyd hinte
Manche Glätte enthält nicht unerhebliche Mengen meta
Bleies, das bei kurzem Kochen der Waare mit Essigsä
rückbleibt und sich ebenfalls erkennen lässt, wenn m
Oxyd mit Bleizuckerlösung oder mit Kalilauge digerirt.
häufig enthält die Glätte geringe Mengen von Kiese
welche beim Auflösen derselben in Salpetersäure, Abd
zur Trockne und Auskochen mit Wasser zurückbleibt.
findet sich nur äusserst selten in der Glätte. Bei der V
dung des Bleioxydes zu Bleiessig (siehe diesen § 291),
die genannten Verunreinigungen, auch die nicht selte
vorkommende Mennige, als unlöslicher Rückstand.

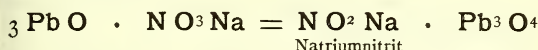
Geschichte. *Μολύβδαινα* bei DIOSCORIDES und Gale
PLINIUS bedeuteten bald Glätte, bald Bleiglanz (Pb S); e
kannte auch die verschiedenen Färbungen der Silbe
und Goldglätte, welche in den Silberöfen entstehen und w

enutzung zur Pflasterbildung bekannt. DIOSCORIDES hte bereits den Namen Lithargyrum. Die Anwendung tte zu Glasuren und Glasflüssen war schon im Alterohl bekannt.

§ 181.

MENNIGE. — MINIUM.

rstellung. Mennige wird fabrikmässig gewonnen durch des Bleies auf mindestens 450°; Bleiglätte und Massicot ich dazu nicht gut, wohl aber das lockere beim Glühen weisses bleibende Oxyd. In kleinerem Masstabe lässt r schöne Mennige erhalten durch Glühen von Bleisulfat ätte mit Salpeter:



$$3\,PbO \cdot NO^3Na = NO^2Na \cdot Pb^3O^4$$

Natriumnitrit

ammensetzung:

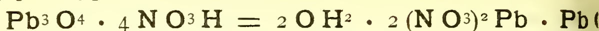
3 Pb	621	90,66	oder	2 Pb O	446	65,1
4 O	64	9,34		Pb O²	239	34,9
b³ O⁴	685	100,00		2 Pb O, Pb O²	685	100,0

oder	3 Pb O	669	97,67
	O	16	2,33
		685	100,00

r häufig entspricht jedoch die Zusammensetzung der im dargestellten Mennige nicht genau diesen Zahlen; sie ft erheblich mehr als 65 pC Oxyd.

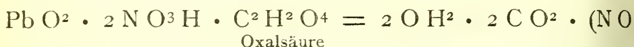
enschaften. Die Mennige ist ein schön rothes Krystallon nahezu 9 spec. Gew. Es verdankt seiner Decklfache Anwendung zu Anstrichen, zu welchem Zwecke mit Leinöl anreibt. Erhitzt zeigt die Mennige dunketzt fast schwarze Farbentöne und wird schliesslich twickelung von $2^1/_3$ pC Sauerstoff zu geschmolzenem xyd. Lange Zeit dem Lichte ausgesetzt, verblasst sie lich. Mit Eisessig gibt die Mennige eine farblose, mit und Alcohol mischbare Lösung, aus welcher durch raunes Hyperoxyd Pb O² gefällt wird, das sich auch i längerem Stehen der Lösung, rascher in der Wärme, t.

Durch Salpetersäure wird die Mennige in Nitra 34,9 pC Hyperoxyd übergeführt:



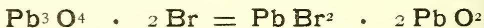
$$Pb^3O^4 \cdot 4\,NO^3H = 2\,OH^2 \cdot 2\,(NO^3)^2Pb \cdot Pb($$

Fügt man aber gleichzeitig Oxalsäure, Zucker oder g andere leicht oxydirbare Körper bei, so wird das Hype reducirt, d. h. bei Gegenwart hinreichender Salpetersäure falls in Nitrat verwandelt:

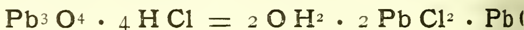


$$PbO^2 \cdot 2\,NO^3H \cdot \underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} = 2\,OH^2 \cdot 2\,CO^2 \cdot (NO$$

Durch wässeriges Brom und Chlor oder geringere M der entsprechenden Wasserstoffsäuren wird ebenfalls Hype abgeschieden:

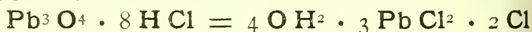


$$Pb^3O^4 \cdot 2\,Br = PbBr^2 \cdot 2\,PbO^2$$



$$Pb^3O^4 \cdot 4\,HCl = 2\,OH^2 \cdot 2\,PbCl^2 \cdot Pb($$

Bei einer grössern Menge Salzsäure wird Chlor frei, nicht Hyperoxyd gebildet:



$$Pb^3O^4 \cdot 8\,HCl = 4\,OH^2 \cdot 3\,PbCl^2 \cdot 2\,Cl$$

Auch bei anhaltendem Kochen mit Aetzlauge wir Mennige in Lösung gebracht, wenn man z. B. Milch oder Traubenzucker zugibt. Digerirt man sie damit au im Wasserbade, so entwickelt sich Caramelgeruch ur alkalische Flüssigkeit wird roth; bei Anwendung von zuckerlösung bleibt diese farblos und geruchlos.

Prüfung. Die Mennige muss sich im Wasserba auf einen geringen Rückstand in 20 Th. Eisessig auflöse darf auf Zusatz von Aetherweingeist daraus nicht gefällt w 5 Th. Minium, 1 Th. krystallisirter Oxalsäure mit 5 Salpetersäure von 1,185 gekocht und mit 50 Th. Wasser dünnt, müssen eine ungefärbte Lösung und nur wenig stand liefern, der zum Theil auch aus Bleioxalat bestehen

Geschichte. Minium bedeutete anfangs wohl ohne schied das rothe Bleioxyd und den Zinnober (s. Geschicht Zinnobers), so z. B. bei PLINIUS und DIOSCORIDES; blieb der Name dem erstern Präparate, dessen Darstellun Bleiweiss im XII. Jahrhundert in Deutschland wohl be war. Unter den italienischen Einfuhrartikeln in Brügge 1380 auch Mennige vor. Ihre geringe Haltbarkeit als farbe war der mittelalterlichen Kunsttechnik wohl bel auf ihre damals sehr allgemeine Verwendung bei der schmückung von Handschriften bezieht sich der Aus Miniatur.

‌LEIHYPEROXYD. — PLUMBUM PEROXYDATUM.

'orkommen. Als *Schwerbleierz*, Plattnerit, finden sich pseudomorphe eisengraue Krystalle dieses Oxydes, von ;c. Gew.

)arstellung. In kleineren Mengen erhält man Bleihyper- indem man zu Bleiessig unter Umschütteln Bromdämpfe lässt, in grösserm Masstabe durch reichlichen Zusatz klaren Chlorkalklösung zu kochender Bleizuckerlösung.

usammensetzung.			
	Pb	207	86,6
	2 O	32	13,4
	Pb O²	239	100,0

'igenschaften. In angegebener Weise erhält man das oxyd als dunkel röthlichbraunes Pulver von nahezu G. Es ist sehr geneigt, seinen Sauerstoff an oxydirbare r abzugeben und wirkt trotz des geringen Gehaltes an ben doch energisch oxydirend und erglüht oder ver- beim Vermischen mit manchen organischen Stoffen. Wasserstoff wird das Bleihyperoxyd schon bei 155° zu reducirt; auch das Licht wirkt leicht in derselben Weise. essig ist das Hyperoxyd nicht löslich.

it Wasser und Traubenzucker oder Milchzucker im rbade zusammengestellt wird dasselbe zu missfarbigem reducirt; bei Anwendung von Rohrzucker bleibt die lösung ungefärbt, bei den erstern Zuckerarten wird sie Caramelgeruch tritt in allen diesen Fällen auf. Digerirt as Hyperoxyd im Wasserbade mit Aetzlauge, so ver- es sich nicht sichtlich, geht aber allmählich in Lösung, man Rohrzucker oder Traubenzucker beifügt; im erstern erhält man ein schwach gelbliches, im zweiten Falle nkelbraunes Filtrat.

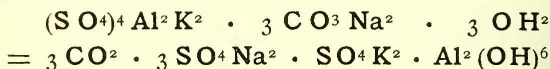
eim Erhitzen geht das Bleihyperoxyd in Mennige, hierauf yd über.

urch Einwirkung der Luft auf eine geschmolzene Mischung aliumhydroxyd und Bleiglätte entsteht Bleihyperoxyd, das alium verbunden bleibt. Schmilzt man das Hyperoxyd mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel, so entsteht, wie auch beim Kochen von Aetzlauge mit Bleihyperoxyd, dieselbe dung, welche man in zerfliesslichen Rhomboëdern K² + 3 O H² erhalten kann. Dieses Kaliumplumbat zer- it mehr Wasser sehr bald in Hyperoxyd und Kali.

Geschichte. SCHEELE hatte schon gefunden, dass Men durch Clorwasser braun gefärbt, d. h. in Hyperoxyd übe führt wird.

§ 182. THONERDEHYDRAT. — ALUMINIUM HYDRICU

Darstellung. Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat, durch Fällung aus Alaunlösung vermittelst Sodalösung erha Die Zersetzung verläuft je nach den Verhältnissen und der Ten ratur verschieden. Sehr wenig Soda erzeugt in verdün Lösung einen durch Umschütteln verschwindenden Niedersch Ueberschuss von Soda wirkt fast gar nicht lösend auf den derschlag. Derselbe enthält etwas Kohlensäure als Alumini carbonat gebunden, welches aber bei Anwendung einer centrirten Alaunlösung die Kohlensäure grösstentheils entwei lässt. In der Wärme wird schliesslich nur Thonerdehy erhalten und alle Kohlensäure ausgetrieben:



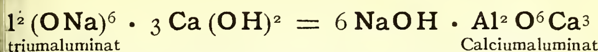
$$(SO^4)^4 Al^2 K^2 \cdot 3\, CO^3 Na^2 \cdot 3\, OH^2$$
$$= 3\, CO^2 \cdot 3\, SO^4 Na^2 \cdot SO^4 K^2 \cdot Al^2 (OH)^6$$

Das Moleculargewicht des krystallisirten Alauns ist = 9 das der Soda = 286, wonach auf 10 Th. Alaun $9{,}_{04}$ Th. S kommen; Alaun und Soda werden mit je 100 Th. Wasser Kochen erhitzt, nach und nach unter Rühren zusammengemi und nöthigenfalls noch Soda bis eben zu deutlich alkalis Reaction beigefügt.

Man lässt die gallertartige Thonerde absitzen, giesst darüber stehende Flüssigkeit weg und wiederholt dieses waschen noch mehrmals, bringt den Niederschlag dann erst das Filtrum und wascht ihn am besten vermittelst der Was luftpumpe vollständig aus, was nur langsam von Statten g Wenn die äusserste Reinheit, auch Abwesenheit von Spu der Alkalien erfordert wird, so löst man die Thonerde verdünnter Salzsäure auf und fällt aufs neue mit nicht üb schüssigem Ammoniak bei Siedhitze. Das Austrocknen m anfangs in gelinder Wärme vorgenommen und durch öfte Umrühren des Niederschlages befördert werden. Nachdem Austrocknung so weit fortgeschritten ist, dass er sich v Filtrum oder Colatorium bequem abheben lässt, wird er 100° vollends getrocknet und dann gepulvert.

Fabrikmässig gewonnenes Aluminiumhydroxyd dient Mittel zur Entfärbung von Zuckersaft nnd wird aus der Alaun erwähnten Natriumverbindung desselben dargestellt,

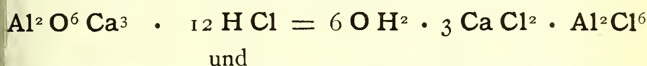
ıan Kalkbrei zusetzt, wodurch unlösliches Calciumaluminat wird:



$$l^2(ONa)^6 \cdot 3\,Ca(OH)^2 = 6\,NaOH \cdot Al^2O^6Ca^3$$

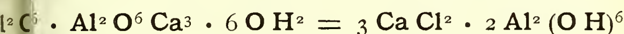
triumaluminat — Calciumaluminat

er Niederschlag wird gewaschen, in Salzsäure aufgelöst ie Flüssigkeit mit einer neuen Menge Calciumaluminat t:



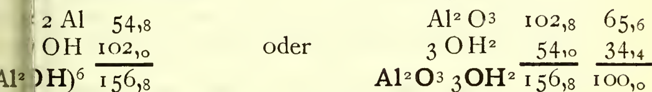
$$Al^2O^6Ca^3 \cdot 12\,HCl = 6\,OH^2 \cdot 3\,CaCl^2 \cdot Al^2Cl^6$$

und



$$\cdot\; Al^2O^6Ca^3 \cdot 6\,OH^2 = 3\,CaCl^2 \cdot 2\,Al^2(OH)^6$$

ısammensetzung.



2 Al	54,8		Al^2O^3	102,8	65,6
OH	102,0	oder	$3\,OH^2$	54,0	34,4
)H)^6	156,8		$Al^2O^3\,3OH^2$	156,8	100,0

ıgenschaften. Bei unsorgfältigem Trocknen bildet das dehydrat harte gummiartige gelbliche Klumpen, bei r Behandlung ein lockeres, weisses, geschmackloses, nge stark anhaftendes Pulver, ohne Wirkung auf Lakmus. ren löst es sich langsam auf, doch ohne dieselben zu siren; frisch gefällt und noch feucht ist die Thonerde in Aetzkali, Aetznatron, auch in Aethylamin ($NH^2C^2H^5$), ach tagelangem Verweilen in siedendem Wasser verliert Löslichkeit in Säuren und Alkalien und wird wasser- ($Al^2O^5H^4 = Al^2O^3, 2\,OH^2$?). Von Ammoniak wird umhydroxyd selbst bei 100° in geschlossenem Rohre sehr geringer Menge aufgenommen. Von 130° an ver- sselbe sein Wasser; war die Temperatur nicht viel gesteigert worden, so nimmt das Oxyd unter Erhitzung Wasser auf, wenn man es befeuchtet und löst sich ı Säuren. Sehr stark geglühte Thonerde hingegen er- h mit Wasser nicht wieder und wird von den Säuren r langsam aufgelöst.

Kaliumbisulfat, Aetzkali oder Aetznatron im Silbertiegel olzen, liefert die Thonerde eine in Wasser lösliche selbst beim Glühen mit Kaliumcarbonat, leichter mit Na- rbonat, entstehen unter Kohlensäureentwickelung die chenden Thonerdeverbindungen, Aluminate, welche sich rdings langsam in Wasser lösen.

Gegensatze zu diesem amorphen Aluminiumhydroyyd an es in krystallinischen in Säuren wenig löslichen ı erhalten, wenn concentrirtes Kali mit Thonerde ge- ınd längere Zeit stehen gelassen wird; durch langsamen

Zutritt von Kohlensäure wird die Abscheidung dieses Hydr begünstigt. In Krystallen des hexagonalen Systems findet das Hydrat $Al^2(OH)^6$ als *Hydrargillit* (Gibbsit) sehr selte Brasilien und im Ural. Das gleichfalls krystallisirte Hy $Al^2O^4H^2$ oder Al^2O^3, OH^2 ist im Mineralreiche unter Namen *Diaspor* vorhanden; es wiedersteht den Säuren.

Anderseits kann man durch Dialyse (siehe bei Fer oxydatum dialysatum § 186) und durch sehr langes Erhi einer Lösung von basischem Aluminiumacetat, welche ½ pC A^2O^3 enthält, eine in Wasser gelöste Thonerde stellen, die sich allerdings nicht lange hält.

Thonerde oder nicht schmelzende aluminiumreiche bindungen mit Cobaltnitrat befeuchtet und geglüht neh schön blaue Farbe an, eine Reaction, welche aber auch gewissen thonerdefreien Phosphaten eintreten kann.

Prüfung. Das Thonerdehydrat darf an heisses Wa nichts abgegeben und ihm keine Reaction mittheilen, es sich hingegen schon in Essigsäure ohne Brausen, sowie in Natronlauge leicht auflösen. Die saure Lösung ist auf S der Schwermetalle, des Baryums und Calciums und auf Schw säure zu prüfen. Kali und Natron würden meist als Carbo schon bei der Auflösung in Säure zu erkennen sein. Je falls sind sie zu entdecken, wenn das Thonerdehydrat in m lichst wenig Säure gelöst, verdünnt und kochend heiss Ammoniak gefällt wird. Filtrat und Waschwasser entha die fixen Alkalien oder ihre Salze. Der richtige Wasserge ist durch wiederholtes Glühen nachzuweisen.

Geschichte. WALTER CRUM stellte 1853 durch Zersetz des Aluminiumacetates, GRAHAM 1861 durch Dialyse (vergl. Ferrum oxydatum dialysatum) lösliche Thonerde dar. Ve ferner Geschichte des Alauns.

§ 183. MANGANHYPEROXYD.

Vorkommen. Reines Manganhyperoxyd findet sich Nassau, Hessen, Thüringen (Ilmenau), Sachsen (Johann-Georg stadt), am Harz, in Mähren u. s. w. als *Pyrolusit* oder *We braunstein.* Derselbe krystallisirt, sehr gewöhnlich pseudomo in Säulen des rhombischen Systems; härtere, hellere, kür Prismen werden als *Polianit* unterschieden. Ausserdem fi sich der Pyrolusit oft massenhaft auch faserig und dicht, letzterem Falle gewöhnlicher als *Braunstein* bezeichnet.

Grauer Braunstein oder in krystallisirter Form *Manganit*, ...hydroxyd $Mn^2O^4H^2 = Mn^2O^3, OH^2$ oder MnO^2H, ...er immer amorphe *Psilomelan* sind gewöhnliche Be... des Pyrolusits und Braunsteins. Der Psilomelan besteht ...ossen Theil aus Manganverbindungen des Baryums oder ..., entspricht aber vielleicht in reinster Form der Formel $Mn O^2 + O H^2$. Sehr häufig ist der Braunstein, von ... Manganerzen abgesehen, auch mit andern Mineralien ...mischt.

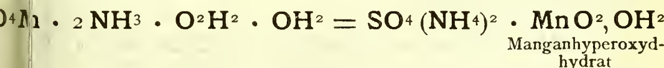
Deutschland fördert jährlich etwa 35 Millionen k Braun... ...r verschiedenen Sorten, sehr beträchtliche Mengen der ...liefert besonders Hessen-Nassau.

In der nähern und weitern Umgebung von Giessen, be... in der Lindener Mark, zu Leisa bei Battenberg, bei ...erg, Wetzlar, bis Limburg an der Lahn gibt es eine ...Zahl kleiner Gruben auf Braunstein. Die Manganerze, ...Theil manganreiche Eisensteine, finden sich in Nestern ...agern, letztere z. B. in der Lindener Mark von wenigen ...s zu einigen Klaftern Mächtigkeit in sehr geringer Tiefe ...nschüssigem Thon, so dass nur Tagbau stattfindet. ... Stücke enthalten über 90 pC Hyperoxyd; man stellt ... Verlangen eine Waare von bestimmtem Gehalte, 50 ... 90 pC, her.

In neuerer Zeit ist sehr viel Braunstein aus Huelva am ...on Cadiz, dann auch aus dem Caplande und Neu-Seeland ...hrt worden.

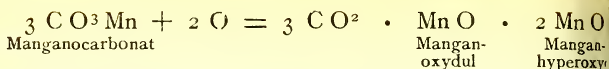
Die an Bord des „Challenger“ 1875 unternommenen Sondi... im Ocean, z. B. zwischen den Azoren und Bermudas ... Stillen Ocean unweit Australien, lehren, dass Braun...ollen auf dem Meeresgrunde sehr häufig vorkommen.

Manganhyperoxyd lässt sich künstlich darstellen durch Zu... ...on Wasserstoffhyperoxyd zu einer angesäuerten, ver... Lösung von Manganoxydulsalz. Neutralisirt man nach Digestion mit Ammoniak, so fallen schwarze Flocken ...yperoxydhydrat nieder, z. B.:



$$...Mn \cdot 2NH^3 \cdot O^2H^2 \cdot OH^2 = SO^4(NH^4)^2 \cdot \underset{\text{Manganhyperoxydhydrat}}{MnO^2, OH^2}$$

Ferner wird aus Manganosalz durch Chlorkalklösung das ... $(Mn O^2)^2 O H^2$ gefällt und Hyperoxyd lässt sich gleich...halten durch Behandlung des Manganoxydes $Mn^2 O^3$ *(...nit)* oder des Manganomanganites $Mn^2 O^3 Mn O = Mn^3 O^4$ *(...mannit)* mit Salpetersäure, sowie durch Erhitzen des ...ocarbonates auf 300°:



$$3\,CO^3Mn + 2\,O = 3\,CO^2 \cdot MnO \cdot 2\,MnO$$

Manganocarbonat — Manganoxydul — Manganhyperoxy

Das Manganoxydul kann leicht durch verdünnte S
weggenommen werden.

Zusammensetzung des Hyperoxyds:

Mn	55	$63_{,12}$
2 O	32	$36_{,8}$
MnO^2	87	$100_{,0}$

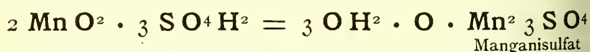
Eigenschaften. Pyrolusit und Polianit sind eisengrau metallglänzend, von $4_{,7}$ bis $5_{,1}$ spec. Gew., ein schwarzes färbendes Pulver gebend. Pyrolusit ist ungefähr von der I des Steinsalzes, Polianit beinahe so hart wie Quarz. Der rolusit scheint aus Polianit oder Manganit hervorgegange sein. Das künstlich dargestellte Manganhyperoxyd ist ein z schwarzes oder braunschwarzes Pulver, das auf nassem V erhaltene enthält Hydratwasser.

Erhitzt man das Manganhyperoxyd zum Rothglühen verliert es $12_{,3}$ pC Sauerstoff und lässt braunes oder braunes Oxyduloxyd zurück: $3\,MnO^2 = Mn^2O^3, MnO \cdot$

$11_{,7}$ g Hyperoxyd geben unter diesen Umständen 1 Sauerstoff bei 0 ° und 760 mm Barometer.

Im Kohlentiegel heftig geglüht, verliert der Pyrolusit 18 Sauerstoff und hinterlässt Oxydul MnO.

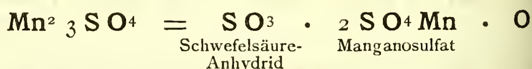
Von concentrirter Schwefelsäure wird Manganhyper in der Kälte nicht angegriffen, bei längerer Digestion im Wa bade, rascher bei 100 bis 140 °, unter Sauerstoffentwick in Manganisulfat übergeführt:



$$2\,\mathbf{MnO^2} \cdot 3\,\mathbf{SO^4H^2} = 3\,\mathbf{OH^2} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{Mn^2\,3\,SO^4}$$

Manganisulfat

Die Auflösung erscheint im Tageslicht sehr stark schön violett, bei künstlicher Beleuchtung mehr braunroth hitzt man sie auf 160 ° und höher, so entfärbt sie sich Sauerstoffentwickelung:



$$\mathbf{Mn^2\,3\,SO^4} = \mathbf{SO^3} \cdot 2\,\mathbf{SO^4Mn} \cdot \mathbf{O}$$

Schwefelsäure-Anhydrid — Manganosulfat

Auf Zusatz von Wasser geht die violette Farbe des ganisulfates unter Sauerstoffentwickelung in blasses Roth, muthlich von einer Spur Uebermangansäure herrührend,

Das Manganhyperoxyd löst sich bei Gegenwart l oxydirbarer organischer Körper schon in verdünnten Sä

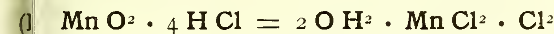
t af, z. B. in Schwefelsäure unter Vermittelung der säe:



$$In\,{}^{2} \cdot C^2H^2O^4 \cdot SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot 2\,CO^2 \cdot SO^4Mn$$

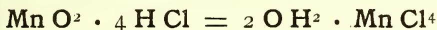
Oxalsäure

Mi erwärmter Salzsäure entwickelt das Hyperoxyd Chlor:



$$(1 \quad MnO^2 \cdot 4\,HCl = 2\,OH^2 \cdot MnCl^2 \cdot Cl^2$$

In ler Kälte entsteht vermuthlich Tetrachlorid, welches in er Wärme Chlor ausgibt:

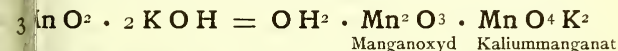


$$MnO^2 \cdot 4\,HCl = 2\,OH^2 \cdot MnCl^4$$



$$\text{und} \quad MnCl^4 = MnCl^2 \cdot Cl^2$$

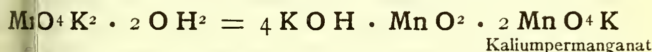
Da Tetrachlorid kann nicht isolirt werden, wohl aber das rün $MnCl^2 + 4\,OH^2$ in Krystalltafeln. — Das Hyperoxyd las inzige der zahlreichen Manganerze oder Manganoxyde, hes in schmelzendes Kaliumhydroxyd eingetragen • ohne ere Mangansäuresalz liefern kann:



$$3\,MnO^2 \cdot 2\,KOH = OH^2 \cdot Mn^2O^3 \cdot MnO^4K^2$$

Manganoxyd Kaliummanganat

Di grüne Schmelze gibt das Manganat an Wasser ab, in alsbald in Kaliumpermanganat, Hyperoxyd und Kali illt, besonders wenn man ansäuert:



$$MnO^4K^2 \cdot 2\,OH^2 = 4\,KOH \cdot MnO^2 \cdot 2\,MnO^4K$$

Kaliumpermanganat

Le teres löst sich mit rother Farbe auf.

Prfung. Braunstein wird häufig zur Darstellung von erst f verwendet, wobei organische Stoffe sich entzünden den Auf derartige Beimischungen wird das Hyperoxyd ch C ihen einer kleinen mit Sorgfalt auszuwählenden Durch- nitts obe in einer Glasröhre oder Retorte untersucht; man rzet t sich, dass weder Verbrennung eintritt, noch Kohlen- re e wickelt wird. Zum Zwecke der Bereitung des Sauer- fes ird das Manganhyperoxyd häufig in der Art benutzt, s n n es mit Kaliumchlorat (siehe dieses) vermischt und it. ı diesem Falle ganz besonders könnte die Gegenwart o anischen Stoffen zu lebensgefährlichen Explosionen en. Dasselbe gilt auch im höchsten Grade mit Bezug auf wef antimon, welches schon in der Kälte beim Zusammen- en it Kaliumchlorat verpufft. Die sp. G. des Schwefel- mor und des Braunsteins fallen nahe zusammen und ebenso

die Farbe beider Körper, so dass Verwechslung un mischung derselben schon vorgekommen ist und Unglü zur Folge hatte. Schwefelantimon würde durch Sc wasserstoff in der Lösung gefunden werden, welche man Kochen des betreffenden Braunsteins mit Salzsäure erhä

Sehr häufig enthält der Braunstein Calciumcarbona sich beim Schütteln desselben mit Wasser und Zusatz vc dünnter Salpetersäure zu erkennen gibt.

Die Werthbestimmung des Braunsteins, d. h. die Au lung seines Gehaltes an Hyperoxyd, kann in sehr verschi Art, sowohl durch Gewichtsanalyse als auch auf volumetr Wege geschehen. Von grösster Wichtigkeit ist in jedem die Herstellung einer auf das feinste gepulverten Probe, zuverlässig die durchschnittliche Beschaffenheit der darstellt. Die Gewichtsanalyse gründet sich auf die Zersetzungsgleichung (I), aus welcher sich ergibt, dass Hyperoxyd, bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Oxa zusammengebracht, die Entwickelung von $3_{,00}$ g Kohle veranlassen. Würde man also statt $2_{,966}$ g dreimal w Braunstein in Arbeit nehmen, so müssten diese $0_{,989}$ g die Zersetzung einen Gewichtsverlust von 100 cg ergeben, das Mineral reines trockenes Hyperoxyd wäre. Ist dieses der Fall, so wird durch die Anzahl Centigramme der Pr gehalt an Hyperoxyd ausgedrückt. Aus practischen Gr ist es jedoch besser, $2_{,966}$ der durch Trocknen bei 120 hygroscopischem Wasser befreiten Waare zu nehmen. den Verlust an Kohlensäure ausdrückenden Centigramme 3 dividirt stellen dann ihren Procentgehalt dar. Man gi Probe mit 35 cc Wasser in ein Gläschen, dessen durchb Kork eine weitere Röhre (a) und eine engere (b) trägt. die mit kleinen Bimssteinsplittern gefüllte Röhre (a) giess 5 cc concentrirte Schwefelsäure, um zunächst etwaige Carb zu zersetzen und die Kohlensäure durch die Erhitzung Flüssigkeit grösstentheils auszutreiben. Um dieselbe vo zu beseitigen, saugt man an dem mit einem Kautschukschl versehenen Röhrchen (b), welches beinahe auf den Grun Zersetzungsflasche reicht, Luft durch dieselbe. Bei de pharmaceutische Zwecke vorzugsweise zu wählenden Pyr soll ein Carbonatgehalt nicht vorkommen. $2_{,966}$ g Hype entsprechen $4_{,3}$ g krystallisirter Oxalsäure, welche in ein röhrchen (c) von solcher Form gewogen werden, dass let aufrecht in der Zersetzungsflasche steht, während man sie wobei das Röhrchen (b) verstopft wird. Nunmehr wird ganze Apparat gewogen, dann so geneigt, dass (c) ums worauf die Zersetzung beginnt und durch vorsichtige E

u. Umschütteln zu Ende geführt wird. Nach dem n rkalten wird die Kohlensäure in der Flasche durch n ntfernt, der Gewichtsverlust ausgemittelt und daraus eh t abgeleitet.

ur n Massanalyse lässt sich der Hyperoxydgehalt am äs sten auf Grund der oben angeführten Zersetzungs- an (II) bestimmen. Bringt man Manganhyperoxyd mit ur und Jodkaliumlösung zusammen, so wird letztere zum Theil d Chlor zersetzt und das ausgeschiedene Jod mit gelb- er Farbe vom Jodkalium in Auflösung behalten. Für At n Chlor wird ein At. Jod verdrängt und dieses lässt ver ittelst Natriumthiosulfat (siehe § 220) messen. Man c 35 g Braunstein mit 8 g concentrirter Salzsäure eite das Chlor in eine Jodkaliumlösung, welche 34 g im en ält. Wenn die Chlorentwickelung aufhört, leert man lüs gkeit in eine grössere Flasche, kocht das Mineral nal mit etwas frischer Salzsäure und fängt die Dämpfe r Jodkaliumlösung auf, welche sich gelb färbt, so n ch Chlor übergeht. Der jodhaltigen Flüssigkeit wird eln rmal-Auflösung von Natriumthiosulfat (24,8 g im Liter) etz bis vollständige Entfärbung eintritt. Die Anzahl der er rderlichen Cubik-Centimeter drückt den Procentgehalt Bra nsteins aus.

We n man Eisenoxydul enthaltende Braunsteinsorten nach o e en erwähnten Methode prüft, so wird ein entsprechender eil es Chlors zur Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht du h diese Analyse nicht gefunden. Zu practischen cke kommt dieser Umstand in so fern weniger in Betracht, es ch beim Braunstein meist eben darum handelt, zu en, ie viel Chlor er zu entwickeln vermag.

In er Grossindustrie finden Manganerze von 50 bis gegen C yperoxyd Verwendung; im pharmaceutischen Labora- um llte reiner Pyrolusit oder doch nur solche Braunstein- en enommen werden, welche mindestens 70 pC Hyper- d er halten.

Ge hichte. Durch Manganoxyd violettrothe Gläser und ogl hen werden in altägyptischen Denkmälern getroffen, n gi PLINIUS an, dass Magnesia, worunter Manganerze zu tehe sind, bei der Glasbereitung diente. Er verwechselte it ch wohl den als Magnes bekannten Magneteisenstein. XIII Jahrhundert verstand ALBERTUS MAGNUS unter dem en Magnesia den Braunstein. Dieser letztere Ausdruck et sh bei BASILIUS VALENTINUS im XV. Jahrhundert und folg den die Bezeichnungen Mangadesum, Manganesa, Man-

ganense. Die Manganerze wurden zu den Eisenerzen g
bis POTT 1740 zeigte, dass sie nicht wesentlich Eisen en
und SCHEELE 1774 die Eigenthümlichkeit des ihnen zu (
liegenden Metalles feststellte. Dasselbe wurde durch GA
gleichen Jahre reducirt. Die reichhaltigen Lager vo
grossen Theil sehr guten Manganerzen in der Lindener
bei Giessen sind erst seit 1841 zur Verwerthung gelangt
1860 ist die Ausbeutung bedeutend zurückgegangen, zur
wegen überseeischer Concurrenz, zum Theil wegen der V
belebung des Braunsteins in den Fabriken (vergl. bei
kalk).

§ 184. EISENHYDROXYD. — FERRUM OXYDATU HYDRICUM FUSCUM.

Vorkommen. Die Mineralien Eisenglanz, Rotheise
Blutstein, Martit sind wasserfreies Eisenoxyd; wasserh
kommt in verschiedenen Formen in der Natur noch me
oft massenhaft vor; jedoch am seltensten das Hydrat Fe
als *Limnit.*

Darstellung. Man erhält dieses, dem Thonerde
entsprechende Ferrihydroxyd durch Zersetzung eines Fer
mit Ammoniak oder Aetzlauge, z. B. aus dem Sulfat:

$$Fe^2(SO^4)^3 \cdot 6NH^3 \cdot 6OH^2 = 3(2NH^3,SO^4H^2) \cdot Fe$$

Eisenoxydsulfat Ferrisulfat — Ammoniumsulfat

Die nach Pharmacopoea Germanica dargestellte Auf
des Eisenoxydsulfates (§ 317) enthält $28_{,57}$ pC des Salz
Ammoniak 10 pC NH^3. 100 Theile der Eisenlösung erf
daher nach obiger Gleichung $72_{,85}$ Th. Ammoniak, statt w
in Wirklichkeit mindestens 73 zu nehmen sind. In B
der gallertartigen Beschaffenheit des zu fällenden Hydr
muss die Sulfatlösung auf das fünffache, das Ammonia
das dreifache Gewicht verdünnt werden, wodurch au
gleich eine beträchtlichere Erwärmung der Flüssigkeit
Zusammenmischen vermieden wird. Man lässt den Nieder
absitzen, zieht die darüber stehende klare Salzlösung ab
den erstern mit destillirtem Wasser auf, beseitigt dieses
der Klärung wieder und fährt so fort, bis das Wasch
nur noch wenig Ammoniumsulfat enthält, worauf der N
schlag auf einem Colatorium oder Filtrum vollends gew
wird, was ohne Anwendung der Wasserluftpumpe oft sehr
dauert. Hierbei wird das Hydroxyd allmählich bedeutend

…ass man es umstechen muss, um es dem Wasser zu-
…· zu machen. Schliesslich wird es gepresst und bei
…o° getrocknet.

…mmensetzung.

2 …e	112	52,3				
6 …	96	44,9	oder	$Fe^2 O^3$	160	74,8
6 …H	6	2,8		$3 OH^2$	54	25,2
…^{6}	214	100,0		**$Fe^2 O^3, 3 OH^2$**	214	100,0

…schaften. Das Präparat, *Ferrum oxydatum fuscum* …acopöen, ist ein amorphes, braunes, geschmackloses …as jedoch nur bei obigem Verfahren in gewünschter …t und mit dem vollen Wassergehalte gewonnen wird. …i der Fällung aus heisser Lösung, wie auch ganz be- …im Trocknen in höherer Temperatur entstehen wasser- …drate, ebenso verliert die Verbindung $Fe^2(OH)^6$, lange … Wasser liegend, 3 OH und geht, besonders bei …, in krystallinisches rothes Hydrat $Fe^2 (OH)^3$ … tagelangem Verweilen in siedendem Wasser entsteht …Hydrat $(Fe^2 O^3)^2 OH^2$, *Turgit* der Mineralogen. Diese …eren Ferrihydroxyde sind in Säuren weit weniger lös- …as Hydrat $Fe^2 (OH)^6$, zum Theil ganz unlöslich. Letz- …ert, nachdem es in gewöhnlicher Temperatur getrock- …bei 100° langsam die Hälfte des Wassers und hinter- … gelindem Glühen in Säuren leicht lösliches Oxyd; …lüht ist es in Säuren schwer löslich.

…Hydrat löst sich mit Leichtigkeit in Säuren auf, ohne …utralisiren. Wird 1 Mol. desselben, $Fe^2 (OH)^6$, in …Cl oder $NO^3 H$ gelöst, so sind diese Auflösungen des …Chlorides und Nitrates im Stande, nach und nach … viel Ferrihydroxyd aufzunehmen (vergl. Eisenchlorid).

…ung. Wichtiger als die Bestimmung des Wasser- …velcher nach obigen Thatsachen leicht etwas vermin- …kann, ist die Prüfung auf die Löslichkeit des Präpa- …ässig verdünnten Säuren. Selbst in Essigsäure muss …sch und vollständig, ohne starkes Aufbrausen, lösen; …ge Menge Kohlensäure nimmt das Eisenhydroxyd …uft auf, selbst wenn es ganz richtig beschaffen ist. … gibt das Eisenhydroxyd meist Spuren von Alkali- … oder reagirt wohl schon auf befeuchtetem Lakmus- …alisch, wenn es mit Natron oder Kali, statt mit Am- …fällt war.

Die Auflösungen in Säuren sind auf Salzsäure, Sc
säure und auch auf Ammoniak zu prüfen, welches
leicht, selbst von trockenem Eisenoxyd, aufgenommen
rückgehalten wird. Endlich soll das Präparat auch nich
oxydul und ausser Eisen nicht andere Metalle enthalten

Geschichte. Der Name *Crocus martis*, worunter
das Mittelalter bis in das vorige Jahrhundert rothes Eis
verstanden wurde, findet sich schon im VIII. Jahrhun
lateinischen Uebersetzungen arabischer Schriften; auch d
stein war damals bekannt. Später legte man besonde
durch Calcination des Vitriols erhaltenen Oxyde den
Colcothar oder *Caput mortuum* bei. Alle diese Namen b
sich auf wasserfreies Oxyd. Die Verschiedenheit des
und Oxyds wurde zuerst 1777 durch SCHEELE hervorg
und 1807 durch PROUST festgestellt.

Crocus martis aperitivus hiess seit Ende des XV
hunderts ein hydrathaltiges Eisenoxyd, z. B. bei STAHL

§ 185. ARSEN-GEGENGIFT. — ANTIDOTUM ARSE

Die arsenige Säure verbindet sich begierig mit
hydroxyd zu dem amorphen basischen Salze 2 Fe A
$3\,Fe^2O^3 + 5\,OH^2$, welches in feuchtem Zustande dem
hydroxyd ähnlich sieht und beim Trocknen eine schwarz
darstellt, welche ein gelbes Pulver gibt.

Dasselbe entsteht, wenn z. B. essigsaures Eiseno
arsenigsaurem Natrium oder mit arseniger Säure in wä
Lösung zusammengebracht wird, aber auch, wenn sta
Eisensalzes nur das Hydroxyd vorhanden ist.

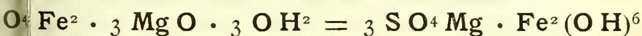
BUNSEN und BERTHOLD zeigten 1834, dass arsenige
durch einen Ueberschuss von frisch gefälltem Eisenh
vollständig in jene in mässig verdünnten Säuren unlöslic
bindung übergeführt und daher unschädlich gemacht wird
Salze und freie Alkalien beeinträchtigen die Bildung des
schlages nicht, so dass BUNSEN und BERTHOLD das Eis
hydrat als Gegengift bei Arsenikvergiftung empfahlen
Wirkung des Hydrates ist nur dann sicher und augenb
wenn es in reichlicher Menge gegeben wird, seinen
Wassergehalt besitzt und amorph ist; es darf also nich
aufbewahrt und weder höherer Temperatur, noch dem
ausgesetzt gewesen sein. Richtig beschaffen verbindet
nicht nur mit gelöster, sondern auch mit feinpulverig

ene arseniger Säure. Da sich jene Veränderungen, welche W ksamkeit dieses Gegengiftes beeinträchtigen, der Beob- un leicht entziehen, so müsste dasselbe in den seltenen en, wo es zur Anwendung kommen soll, jedesmal frisch eite werden können, was thatsächlich unausführbar ist.

Se 1846 wurde man darauf aufmerksam, dass der leicht lüh n Magnesia ebenfalls das Vermögen zukommt, gelöste nig Säure aufzunehmen und mit derselben eine unlösliche bin ung einzugehen. Auch das officinelle Magnesiumcarbo- en eht, obwohl etwas langsam, der Arsenigsäurelösung öf rem Schütteln alles Arsen.

D Apotheker FUCHS in Wien verband die Wirkung des enh lroxyds und der Magnesia, indem er 1850 empfahl, r aflösung von Ferrisulfat im Augenblicke des Bedarfes gne a zuzusetzen und nun das Gemenge von Eisenhydrat, gne umsulfat und Magnesia als Gegengift nehmen zu lassen. rdu h werden nicht nur freie arsenige Säure und Arsen- re in unlösliche Verbindungen übergeführt, sondern auch nso aus ihren Salzen abgeschieden. Man verdünnt 60 Th. of inellen Ferrisulfatlösung mit 120 Th. möglichst kaltem sse reibt 7 Th. Magnesia mit 120 Th. Wasser zum Brei an fi t allmählich unter Abkühlung und kräftig schüttelnd Ma nesia der Eisenlösung bei. Würde man Temperatur- öhu g eintreten lassen, so könnte das Eisenhydroyyd in o n erwähnten, weniger rasch wirkenden Zustände über- ehe beginnen. Werden entsprechende Mengen Eisenflüs- eit und Magnesiabrei neben einander getrennt vorräthig alt , so kann die Mischung in bester Beschaffenheit jeden gen ick dargestellt werden.

N h der Gleichung:



$$O^4 Fe^2 \cdot 3\, MgO \cdot 3\, OH^2 = 3\, SO^4 Mg \cdot Fe^2(OH)^6$$

de durch 7 Th. Magnesia $23_{,33}$ Ferrisulfat zerlegt; diese ge st nach § 317 enthalten in $81_{,66}$ Th. Ferrisulfatlösung. n 60 Th. davon genommen werden sollen, so ist ein sse Ueberschuss von Magnesia in dem Gemenge vorhan- , as für die beabsichtigte Verwendung zweckmässig ge- nt erden muss.

§186. LÖSLICHES FERRIHYDROXYD. — FERRUM OXYD. SACCHARATUM.

Manche, besonders nichtflüchtige organische Stoffe, z. B. Z
Gummi, Weinsäure, Citronsäure, auch Glycerin, verh
die Fällung des Eisenhydroxydes aus den Lösungen der
salze, wenn man sie mit Ammoniak, Natron oder Kali ve
Die in Wasser lösliche Verbindung des Eisenhydroxyd
Zucker lässt sich in folgender Art erhalten. Man löst
dünnen Eisendraht in der eben erforderlichen Menge Sa
säure von $1{,}_{20}$ sp. Gew., concentrirt die Flüssigkeit auf
und löst darin 6 Th. Zuckerpulver auf. Anderseits v
6 Th. Zucker in 5 Th. concentrirter Ammoniakflüssigke
$0{,}_{925}$ (= 20 pC Gehalt an NH^3) aufgelöst und nach und
zu der Eisenlösung gegossen, wodurch ein gallertartige
derschlag erhalten wird, welcher sich nach häufigem Sc
klar löst. Setzt man alsdann das vierfache Volum s
Weingeistes dazu, so fallen Flocken nieder, die auf
Filtrum oder Colatorium gesammelt, mit Weingeist gewa
gepresst, an der Luft etwas getrocknet und mit gleic
Zucker zur trockenen Masse zerrieben werden. In
Schicht sehr gelinder Wärme ausgesetzt, verliert das Pr
das Ammoniak und bleibt in kaltem Wasser zu einer tief
rothen Flüssigkeit löslich, aus welcher man durch We
die reine Zucker-Eisenhydroxydverbindung wieder absc
kann. Sie löst sich in wenig kaltem Wasser klar auf,
jedoch nach längerem Stehen das Eisenoxyd fallen, e
auch auf Zusatz von Säuren und Haloïdsalzen; beim Er
der Eisenlösung für sich wird das Hydroxyd gleichfalls
schieden. Mit wenig Weingeist verdünnt, hält sich die L
ziemlich lange. Eine solche durch Vermittelung des Zu
zu Stande gekommene Auflösung von Eisenhydroxyd sch
kaum tintenartig und wird durch mehrere Reagentien
verändert, welche in den Ferrisalzen die characterist
Eisenreactionen geben. Ferrocyankalium und Kaliumsulfoc
wirken erst nach Zusatz einer Mineralsäure, Gerbsäure
nicht die blauschwarze Färbung, ätzende Alkalien schlage
Eisenhydroxyd nicht nieder. Schwefelwasserstoff und Sch
ammonium fällen hingegen Schwefeleisen, doch nicht bei gr
Verdünnung. Ein in Wasser gut lösliches, über Schwefel
getrocknetes Präparat enthält ungefähr 14 pC Wasser
dessen Austritt bei 100° auch die Löslichkeit verloren
Es scheint, dass 2 Molecüle Eisenhydroxyd durch 1 M
Rohrzucker löslich gemacht werden, dass also viel

erbindung von folgender Zusammensetzung besteht: $Fe^2O^{11} + Fe^2(OH)^6 + 6\,OH^2$. Dieses *Eisensaccharat* 14 pC Wasser enthalten und beim Glühen 41,5 pC xyd geben.

enn man Zucker in Eisenchloridlösung auflöst und Aetz- zusetzt, so bleibt das Eisensaccharat in Lösung, wird eim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden abgeschie- l kann mit heissem Wasser ausgewaschen werden, so och eine hinreichende Menge Chlornatrium zugegen ist; ärmte Auflösung desselben, selbst wenn sie sehr ver- st, vermag das Eisensaccharat nicht aufzunehmen. Ist s Chlornatrium nahezu weggewaschen, so fängt das at an, löslich zu werden und behält diese Eigenschaft, s nun mit Zucker vermischt in gelinder Wärme ge- t wird. Pharmacopoea Germanica schreibt ein solches *oxydatum saccharatum solubile* mit 3 pC Eisengehalt Fe^2O^3) vor. Es gibt mit 5 Th. Wasser eine braune, alkalische Flüssigkeit, indem das Saccharat so gut s Hydroxyd mit grosser Hartnäckigkeit fixe Alkalien, ie es gefällt wird, zurückhält.

Hülfe des Glycerins statt des Zuckers lassen sich die henden Präparate wenigstens in flüssiger Form erhalten ar insofern noch besser, als die Reduction des Ferri- des zu Ferrohydroxyd bei Anwendung von Glycerin intritt, wohl aber kann Zuckerlösung bei anhaltender ung reducirend auf das Hydroxyd wirken.

den Eisengehalt eines derartigen Präparates zu be- , muss man sich zuerst überzeugen, dass es nicht Eisen- enthält, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Lö- üft. Dieselbe wird dann erwärmt und mit chlorsaurem versetzt, bis der Zucker zerstört ist, worauf man stark ft, mit viel Wasser verdünnt, das Eisenhydroxyd durch ak fällt, auswascht, trocknet und glüht. Eine andere vird verkohlt, mit Wasser ausgekocht und das Filtrat on und Chlornatrium geprüft; ersteres fehlt wohl nie und begünstigt auch die Löslichkeit des Präparates.

n das durch Kochen abgeschiedene und gewaschene Eisen- t mit Syrup digerirt wird, so löst es sich zu einer klaren eit, *Syrupus ferri oxydati solubilis*, auf, welche einen nur rheblichen Eisengeschmack darbietet. Mit der Zeit schei- daraus das Hydroxyd ab, bleibt aber sehr lange in der eit schwebend. Um den Syrup in dieser Richtung zu verdünnt man ihn mit 5 Th. Wasser und lässt ihn einige

Stunden bei 40° bis 50° stehen, worauf sich das Hydro deutlich zu Boden senkt, wenn es in die unlösliche Form rückzugehen begonnen hatte. Wenn jedoch ein vollkom frischer und richtig beschaffener Syrup mit ungefähr 20 Wasser oder mehr verdünnt wird, so trübt er sich bald du Ausscheidung von Hydroxyd. 10 Th. officineller Eisenchlo lösung wie oben zu 150 Th. Syrup verarbeitet, liefern ei Syrup von annähernd 1 pC Eisengehalt.

Die in Wasser auflösliche Form des Eisenhydroxydes k noch auf andere Weise erhalten werden. Wenn man z. das gewöhnliche Hydrat in Essigsäure gelöst auf 100° erwär so schmeckt die Lösung nicht mehr tintenartig und auf Zu von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure fällt Hydroxyd nieder. Auf porösem Porzellan getrocknet, stellt einen braunen Firniss dar, der mit Wasser eine im durch lassenen Lichte klare, im zurückgeworfenen Lichte trübe r braune Flüssigkeit gibt. In einfachster Weise erhält man selbe Hydroxydlösung, wenn die officinelle Ferriacetatlös (§ 307) mit zehn Theilen Wasser verdünnt der Dialyse un worfen wird.

Wie das Eisenchlorid, ist auch das Nitrat, nicht das Fe acetat, im Stande, noch mehr Ferrihydroxyd aufzunehmen; w eine solche Lösung monatelang dem Sonnenliche ausges oder in geschlossenem Rohre einige Tage auf 100° erhitzt, scheidet sich auf Zusatz von Salzen oder Mineralsäuren Niederschlag aus, welcher auf unglasirtem Porzellan zu schw zen Schuppen des Hydroxydes $Fe^2O^3 + OH^2$ eintrock Dasselbe löst sich in Wasser auf, nicht aber in starken Säu

Wird frisch gefälltes Eisenhydroxyd sehr langsam nach nach bis zur Sättigung in Eisenchloridlösung eingetragen die bis auf einen Gehalt von etwa 5 pC fester Substanz v dünnte Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht, so geht v zugsweise Salzsäure und nur wenig Eisenchlorid durch Pergamentpapier; auf demselben bleibt eine dunkelrothe Flüs keit, die im wesentlichen eine wässerige Auflösung von Fe hydroxyd darstellt, welcher die letzten Spuren von Chorwass stoff nicht entzogen werden können. — Statt Eisenoxyd in Chloridlösung einzutragen, kann man auch die letztere so la mit Ammoniak oder besser mit Soda versetzen, als das a gefällte Ferrihydroxyd sich beim Umschütteln willig auflö treibt man die Sättigung der Flüssigkeit mit Hydroxyd auf äusserste, so zeigt sich das Product schliesslich sehr gene dasselbe wieder fallen zu lassen.

Immerhin erhält man nur Flüssigkeiten mit einigen wenigen en Eisengehalt, aber schon bei 1 pC von sehr tief rother geringem, herbem, nicht unangenehmem Geschmacke und mener Klarheit selbst im auffallenden Lichte. Durch Er- oder Zusatz von Essigsäure werden dieselben nicht roth und bleiben klar.

Eine solche Eisenlösung ist klar mischbar mit Alcohol, Gly- Bromwasser, Chlorwasser und lässt sich auch ohne Trü- ochen und zur Trockne eindampfen. Erwärmt man die sung tagelang bei der Temperatur des Wasserbades in ssener Flasche, so wird sie allmählich im zurückgewor- ichte undurchsichtig, behält aber im durchgehenden ihre vollkommene Klarheit und wird hell braunroth. nn diese Veränderung leicht so weit treiben, dass die ydlösung im auffallenden Lichte schon in Schichten von nigen Millimetern Dicke vollkommen undurchsichtig ist, durchfallenden Lichte immer noch, selbst bei weit ern Schichten, ganz durchsichtig bleibt. Dieselbe ist t filtrirbar und lässt sich mit destillirten Wasser ohne g verdünnen, so wie man aber gemeines Quellwasser rend eine der hiernach aufgezählten Substanzen beifügt, idet sich alles Hydroxyd ab. Der geringste Anstoss also hierzu, so dass trotz der Klarheit und Filtrirbar- Flüssigkeit das Hydroxyd darin nicht mehr im eigent- Sinne als aufgelöst zu betrachten ist.

Bibt die anfangs klare dialysirte Auflösung des Ferri- des längere Zeit in der Temperatur des Wasserbades so beginnt dasselbe endlich sich abzuscheiden.

Vrd eine durch anhaltendes Verweilen im Wasserbade auffallende Licht trübe gewordene Eisenhydroxydlösung er Schicht bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet, so Schuppen zurück, welche in Wasser löslich sind, wäh- e ursprüngliche auch im auffallenden Lichte klare Lö- eim Eindampfen einen in Wasser nicht löslichen Rück- bt. Dieses eingetrocknete Hydroxyd, sei es löslich oder bt beim Erhitzen im Glasrohr saure Dämpfe, in denen sich re nachweisen lässt, da es practisch fast nicht zu er- ist, die letzte Spur derselben durch Dialyse zu besei- Eisenhydroxydlösung, aus welcher durch Silbernitrat- kein Chlorsilber gefällt wird, kann sich doch noch stark tig zeigen, wenn man das Hydroxyd durch Ammoniak let und das von letzterem befreite Filtrat untersucht. nische Säuren in alcoholischer oder wässeriger Lösung as Hydroxyd aus seiner wässerigen Lösung, ebenso die organischen Säuren, selbst Ameisensäure und Baldrian-

säure. Eisessig, sowie auch verdünnte Essigsäure und M säure mischen sich hingegen klar mit der Eisenlösung, ver dern jedoch nicht dessen Fällung durch andere Säuren. G säure färbt die Eisenlösung sehr dunkel braun, durchaus n blauschwarz und erzeugt keine oder nur eine gallertar Fällung. Auch durch Gummilösung, nicht durch kalt ber ten Salepschleim, wird das Ferrihydroxyd gefällt. Eb wirkt der Zusatz von Aceton, während die mit Alcohol dünnte Eisenlösung durch Aether nicht getrübt wird.

Ammoniak und die fixen Alkalien, sowie die meisten Alcohol oder Wasser gelösten Salze, sogar das Eisenchl veranlassen die Abscheidung des Ferrihydroxyds; doch ist di nicht der Fall bei Anwendung einer Auflösung von Silberni Quecksilbercyanid oder Sublimat. Selbst die gesättigte lösung des letztern in absolutem Alcohol mischt sich o Trübung mit der Ferrihydratlösung.

Dagegen vermögen viele feste Körper, die man mit Auflösung des Hydroxyds schüttelt, dessen Abscheidung beizuführen, z. B. Calciumcarbonat, Gyps, Baryumcarbonat, glühtes Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, ja se mit Wasser zu Brei zerriebenes Filtrirpapier. Ohne Wirk sind hingegen z. B. Stärkemehl, Thierkohle, Baryumsu Quecksilberoxyd, Kieselguhr.

Da besonders schon die geringste Menge Magnesiumsu im Stande ist, aus der Ferrihydratlösung das Hydroxyd ab scheiden, so wäre zu erwarten, dass dieses nun bei Gegenw von arseniger Säure sich derselben bemächtigen würde, das gewöhnliche Ferrihydroxyd. Wenn man aber dialys Ferrihydroxydlösung, Magnesiumsulfat und eine wässerige A lösung von arseniger Säure zusammenschüttelt, so findet m letztere im Filtrat. Das dialysirte Ferrihydroxyd in wässeri Lösung kann daher das officinelle „Arsengegengift“ § 185 ni ersetzen.

Schwefelwasserstoff scheidet aus der Hydroxydlösung ein Theil des Eisens als Schwefeleisen ab, vollständig erfolgt Fällung durch Schwefelammonium.

Sulfocyansaures Kalium (Rhodankalium), rothes und gelb Blutlaugensalz rufen in der Hydroxydlösung schleimige Fällung doch keineswegs die für Ferrisalze characteristischen Färbu gen hervor; erst auf Zusatz von Salzsäure zeigen sich die

Die in der einen oder andern Art dargestellten wässerig Ferrihydroxydlösungen, mag man sich nun das Hydroxyd wirklich gelöst oder nur in der Flüssigkeit schwebend vo stellen, verhalten sich, wie obige Thatsachen zeigen, sehr v anders als die Auflösungen der Ferrisalze.

schichte. Durch H. Rose's Forschungen war schon vohl bekannt, dass Gummi, Eiweiss und andere nicht e, organische Substanzen die Fällung der Ferrisalze Alkalien verhindern, also eigentlich das Hydroxyd lös-chen. Péan de Saint-Gilles stellte 1855 zuerst lös-Ferrihydroxyd durch Zersetzung des Acetates dar und m 1861 durch Dialyse. Das Eisensaccharat wurde 1866 leischer in Dresden in die arzneiliche Praxis eingeführt, alysirte Ferrihydroxyd 1867 durch Apotheker Wagner

---

NORGANISCHE SÄUREN UND SÄUREANHYDRIDE.

---

§ 37. SALZSÄURE. — ACIDUM HYDROCHLORICUM.

rkommen. Durch vulcanische Thätigkeit, vermuthlich der Einwirkung von Silicaten auf Chlornatrium, wird re gebildet, so dass einzelne Gewässer, welche an Vul-ntspringen, bedeutende Mengen dieser Säure fortführen. 3. der Bach Sungi Paït in der Provinz Banjuwangi auf nd mehr noch der Rio Vinagre oder Pasambio am Vulcan in den Cordilleren von Popayan im Südwesten von anáda. Der Rio Vinagre liefert in 24 Stunden durch-ch 34 758 cbm Wasser, welches im Liter 1,212 g H Cl so dass er jährlich 15 Mill. kg H Cl wegführt. Eine welche jährlich 5 Mill. kg Salzsäure von ungefähr Gehalt an H Cl darstellt, gehört schon zu den grössern.

ldung. Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Sonnen-unter Verpuffung, ebenso wenn man dem Gasgemische mme nähert oder den electrischen Funken durchschlagen Vielen wasserstoffhaltigen Verbindungen, Fluorwasserstoff mmen, entzieht das Chlor begierig Wasserstoff und liefer re. Chlorwasser gibt im Sonnenschein Sauerstoff und sserstoffsäure.

rstellung. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure erhält i gelindem Erwärmen von 10 Th. Steinsalz mit 17 Th. elsäure (1,833 sp. G.) und 5 Th. Wasser, oder einfacher,

indem man allmählich gleiche Theile Schwefelsäure und säure (von ungefähr 1,17 sp. G.) mischt und das Chlorwa stoffgas über Quecksilber auffängt, nachdem es durch contrirte Schwefelsäure und über Chlorcalciumstückchen gangen.

Zusammensetzung:

Cl	35,5	97,26	1 Vol. Chlor	2,450
H	1,0	2,74	1 „ Wasserstoff	0,069
H Cl	36,5	100,00	2 Vol. H Cl	2,519
			1 „ „	1,259

Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses das sich unter Druck in der Kälte zu einer Flüssi verdichten, nicht aber in feste Form überführen lässt. S Spannung beträgt bei 0° schon 26 Atmosphären; es erz an feuchter Luft saure Dämpfe, röthet bei Abwesenheit Wasser Lakmuspapier nicht, unterhält die Verbrennung und wirkt erstickend. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 Druck 1,63 g.

Unter denselben Umständen nimmt Wasser 525 Volu H Cl unter starker Wärmeentwickelung auf, 1 g Wasser 0,825 g H Cl, und bildet eine Flüssigkeit von 1,226 sp. G. 45 pC Gehalt an HCl, welche bei —30° butterartige Consis anzunehmen beginnt. Auch Schnee und Eis verbinden unter Erhitzung mit wasserfreiem Chlorwasserstoff, wäh eine wässerige Säure von 0,180 sp. G. bei 0° mit Schnee gleichen Theilen gemischt das Thermometer auf — 37° bri

Wird Salzsäure bei 760 mm Druck in ruhigem Sieden halten, so behält man schliesslich in der Retorte eine S von nahezu 1,101 sp. G. bei 15°, welche dann auch wäh einiger Zeit bei 110° unverändert abdestillirt. Eine so Säure, der Zusammensetzung $HCl + 8OH^2$ mit 20,2 pC halt an H Cl entsprechend, wird eben so gut erhalten, w man von concentrirter Säure ausgeht, als auch, wenn schwächere der Destillation unterwirft. Aber bei ande Luftdrucke wird nicht Säure von dieser Stärke erhalten von einer reichhaltigen Säure, welche man bei 0° freiwill Verdunstung überlässt, wird so viel H Cl abgegeben, bis Säure von 25 pC zurückbleibt. Dieser Gehalt würde allerd nahezu der Formel $HCl + 6OH^2$ entsprechen, aber er ni mit jeder Erhöhung der Temperatur ab. So wenig sicher diese Thatsachen für das Bestehen von bestimmten Chlorwas stoff hydraten sprechen, so treten doch bei — 25° Kryst $HCl + 2OH^2$ auf, welche bei —18° zu schmelzen begin

§ 188.

Darstellung der rohen Salzsäure. Dieselbe wird als Nebenproduct bei der Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure in den Sodafabriken (siehe bei Soda § 228) erhalten. Man führt die Dämpfe des entweichenden Chlorwasserstoffes durch Thonröhren zu einer Reihe von Trögen aus Sandstein, welcher durch Eintauchen in heissen Steinkohlentheer widerstandfähiger gemacht ist. Die mit einander in offener Verbindung stehenden Tröge erhalten zu Anfang etwas schwächere Salzsäure, welche nach und nach in allen Trögen zur Concentration von ungefähr 33 pC = $1{,}16$ sp. G. gebracht werden kann. Die unverdichteten Säuredämpfe führt man in einen hohen mit möglichst grossen Stücken Coke beschickten Thurm, in welchem Wasser als feiner Regen abwärts sickert und die Salzsäure vollständig aufnimmt.

Um die bei diesem Verfahren unvermeidlichen Verunreinigungen auszuschliessen, muss die Verdichtung der Salzsäure, wenn es darauf ankommt, ganz in Steinkrügen geschehen, welche mit Wasser gespeist sind.

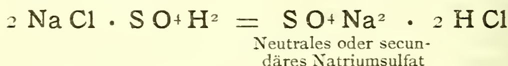
Die rohe Salzsäure dient in der Pharmacie nur zu chemischen Operationen, wozu sich eine Stärke von 33 bis 30 pC ($1{,}170$ bis $1{,}160$ sp. G. bei 0°) eignet. Sie ist meist durch Eisen und organische Stoffe gelb gefärbt, welche aus dem Theer der Steintröge und den Cokethürmen unvermeidlich in die Säure übergehen. Spuren von Schwefelsäure, Thonerde, Gyps sind auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Ausserdem kann die Säure Chlor und schweflige Säure enthalten. Für die meisten Zwecke sind diese Verunreinigungen nicht störend, dagegen darf Arsen in der zu pharmaceutischer Verwendung bestimmten Salzsäure nicht vorkommen. An der Luft raucht die Säure von obiger Stärke, vorzüglich wegen der Anwesenheit einer Spur Ammoniak, welches die Bildung von Salmiaknebeln veranlasst.

§ 189.

Darstellung der reinen Salzsäure. In etwas grösserem Massstabe wird dieselbe wohl nur durch Rectification arsenfreier Salzsäure gewonnen. Manche Fabriken verarbeiten arsenfreie Schwefelkiese auf Schwefelsäure und benutzen diese zur Zersetzung des Steinsalzes. Chlor und schweflige Säure lassen sich mit den ersten Antheilen des Destillates beseitigen; es

fällt aber nicht schwer, eine rohe Salzsäure zu finden, we auch diese Verunreinigungen nicht enthält, sondern nur Ei chlorid und Spuren anderer, nicht flüchtiger Stoffe nebst ringen Mengen organischer, färbender Körper, welche bei Rectification meist zerstört werden. Diese lässt sich in der ausführen, dass man Schwefelsäure von $1{,}_{848}$ spec. Gew. langsamem Strome zur Salzsäure fliessen lässt, wodurch so Chlorwasserstoff entwickelt wird, bis die Schwefelsäure sic viel Wasser angeeignet hat, dass ihr spec. Gew. nunm $1{,}_{566}$ beträgt. Die Mischung enthält dann nur noch $^1/_3$ Chlorwasserstoff. Die Salzsäuredämpfe werden in einer er Flasche gewaschen und in einer zweiten von vorgeschlage Wasser aufgenommen.

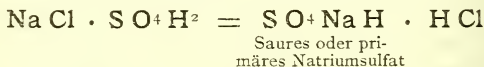
Durch Zersetzung des Kochsalzes mit reiner Schwefels kann man gleichfalls reine Salzsäure darstellen:



$$2\,NaCl \cdot SO^4H^2 = SO^4Na^2 \cdot 2\,HCl$$

Neutrales oder secundäres Natriumsulfat

Jedoch geht die Zersetzung bei niedrigerer Tempera und geringerer Gefahr für die Retorte von Statten, wenn die Verhältnisse nach folgender Gleichung wählt:



$$NaCl \cdot SO^4H^2 = SO^4NaH \cdot HCl$$

Saures oder primäres Natriumsulfat

Auf $58{,}_5$ Th. Kochsalz sind demnach 98 Th. SO^4H^2 forderlich oder ungefähr 106 Th. einer Schwefelsäure von sp. Gew., in runden Zahlen 16 Th. Kochsalz und 28 Th. die Schwefelsäure, welche mit 5 Th. Wasser verdünnt werd Enthält die Vorlage 16 Th. Wasser, so wird das in einer ers Flasche gewaschene Gas sehr vollständig absorbirt und lie eine Säure, deren specifisches Gewicht höher liegt, als 1, Das Product kann daher leicht z. B. auf diese von den Ph macopöen geforderte Zahl verdünnt werden. Die Glasrö welche das Salzsäuregas in das vorgeschlagene Wasser fü darf nicht tiefer als eben unter die Oberfläche tauchen, ohnehin die mit Salzsäure gesättigten Schichten der Flüssig fortwährend untersinken und durch leichtere ersetzt werd

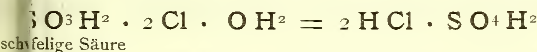
Zusammensetzung. Säure von $1{,}_{124}$ spec. Gew. bei 1 enthält gegen 25 pC Chlorwasserstoff und entspricht nahezu Formel $HCl, 6\,OH^2$; eine solche Verbindung, deren Exist nicht erwiesen ist, würde bestehen aus:

H Cl	36,5	25,2
6 O H^2	108,0	74,8
	144,5	100,0

Der elben käme das sp. Gew. 1,134 bei 0° zu.

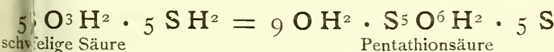
Ei nschaften der reinen Säure von 25 Procent. Sie ne rblose, nicht rauchende saure Flüssigkeit, welche bei zu sieden beginnt und zwar unter Verlust von H Cl, wie en ben § 187 angeführten Thatsachen folgt.
Mit leich viel Wasser verdünnt, zeigt sie das spec. Gew. un stellt die officinelle verdünnte Säure dar.

Pr ung der reinen Säure. Beim Verdampfen einer Probe em Jhrglase darf kein Rückstand bleiben. Man verdünnt äur mit dem fünffachen Volum Wasser und prüft mit efe asserstoff auf Arsen und Metalle, mit Baryumchlorid ch efelsäure, mit Kaliumsulfocyanat auf Eisen, mit Jod- n d Schwefelkohlenstoff auf Chlor. Schwefelige Säure sic vermittelst Chlor oxydiren und als Schwefelsäure ner



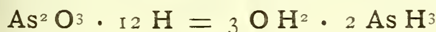
$$S O^3 H^2 \cdot 2 Cl \cdot O H^2 = 2 H Cl \cdot S O^4 H^2$$
sch felige Säure

Auc entsteht in einer selbst sehr verdünnten Auflösung sch efeliger Säure auf Zusatz von gutem Schwefelwasser- ass eine Trübung von Schwefel:



$$5 S O^3 H^2 \cdot 5 S H^2 = 9 O H^2 \cdot S^5 O^6 H^2 \cdot 5 S$$
sch elige Säure — Pentathionsäure

Dur n Wasserstoff, welcher sich beim Zusammenbrin- der zu prüfenden Salzsäure mit Zink entwickelt, wird sch efelige Säure in Schwefelwasserstoff verwandelt: H^2 6 H = 3 O H^2 · S H^2.
st senige Säure vorhanden, so geht sie hierbei in Arsen- erst f über:



$$As^2 O^3 \cdot 12 H = 3 O H^2 \cdot 2 As H^3$$

We letzterer durch Silbernitratlösung streicht, so redu- er es Silber:

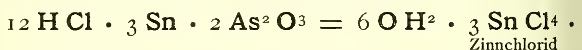


$$H^3 \ 12 AgNO^3 \cdot 3 OH^2 = 12 NO^3H \cdot As^2O^3 \cdot 12 Ag$$

Man kann daher die Salzsäure auf schwefelige Säure und ige äure zugleich prüfen, indem man dem Wasserstoffe,

welchen sie mit 3 Th. Wasser verdünnt in Berührung n
entwickelt, Papierstreifen darbietet, die mit einer Au
von Silbernitrat bestrichen sind. Bei Gegenwart von S
wasserstoff entsteht schwarzes Schwefelsilber, während d
Arsenwasserstoff hervorgerufene Schwärzung auf der A
dung von Silber beruht. Ein mit Bleizucker befeuchteter
wird durch Arsenwasserstoffgas nicht geschwärzt, wo
durch Schwefelwasserstoff. Man hängt daher beiderlei
in den Hals des mit Salzsäure und Zink beschickten
nachdem die Reinheit des Zinks festgestellt ist.

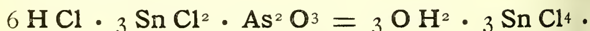
Arsen, welches hier wohl immer in Form von a
Säure vorkommt, kann in starker Salzsäure auch ve
Zinn nachgewiesen werden, wodurch Arsen in braunen
abgeschieden wird oder bei äusserst geringen Men
Salzsäure braun färbt. Man erwärmt zu diesem Zwec
selbe sehr gelinde mit einigen Streifen Stanniol und ei
reiner concentrirter Schwefelsäure:



$$12\,HCl \cdot 3\,Sn \cdot 2\,As^2O^3 = 6\,OH^2 \cdot 3\,SnCl^4 \cdot$$

Zinnchlorid

Statt des Stanniols kann auch gesättigte Lösung v
chlorür dienen:



$$6\,HCl \cdot 3\,SnCl^2 \cdot As^2O^3 = 3\,OH^2 \cdot 3\,SnCl^4 \cdot$$

Der Arsengehalt roher Salzsäure beträgt häufig
$^1/_2$ pC.

Da man in den Fabriken die Rückstände von d
stellung der Salpetersäure dem Kochsalze im Sulfatofe
bei Soda) beizugeben pflegt, so enthält die S
öfters Salpetersäure oder niedrigere Oxydationsstufen d
stoffes. Eine solche Salzsäure bewirkt dann die En
der Indigotinctur, wenn sie damit aufgekocht wird, v
erinnern ist, dass dieselbe Wirkung auch durch Ge
von Chlor hervorgerufen werden könnte. Die Prüf
Salpetersäure ist daher durch Eisenvitriollösung und
trirte Schwefelsäure oder mit Hülfe von Brucin (s. die
ergänzen.

Geschichte (vergl. Geschichte des Chlors p. 4).
Valentinus stellte im XV. Jahrhundert schon „Salzge
In Frankreich bürgerte sich seit 1787 für Salzsäure de
acide muriatique ein mit Bezug auf Muria, worunter
unreines Kochsalz verstanden hatte. Priestley samm
erst 1772 reines Chlorwasserstoffgas über Quecksilb
untersuchte es genauer.

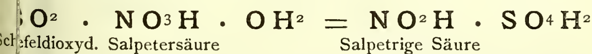
19 SCHWEFELSÄURE. — ACIDUM SULFURICUM,

V kommen. In der Natur findet sich freie Schwefelsäure n bei Chlorwasserstoff § 187 erwähnten Umständen. lzsäure enthält z. B. der Rio Vinagre so viel Schwefel- ss er in 24 Stunden über 46 000 kg davon wegführt, also ungefähr 17 Millionen kg SO^4H^2; eine ansehn- tsche Fabrik erzeugt jährlich 6 Mill. kg.
s 4 pC freier Schwefelsäure (neben geringern Mengen) sind in den Speicheldrüsen und dem Magen von *galea* LAM. und anderer Schnecken nachgewiesen

In orm von Sulfaten ist die Schwefelsäure in der orga- Natur sehr verbreitet und im Mineralreiche in ungeheu- sen aufgehäuft.

B lung. Der Schwefel verbindet sich erst in höherer tur mit Sauerstoff und zwar vorzugsweise nur zu dioxyd (Schwefeligsäure-Anhydrid) SO^2, bei Gegenwart ser zu schwefeliger Säure SO^3H^2. Diese, so wie die Säuren des Schwefels gehen leicht in Schwefelsäure nn ihnen freier oder lose gebundener Sauerstoff gebo- .

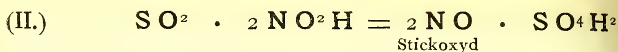
D rstellung. Die fabrikmässige Gewinnung von Schwefel- (Schwefelsäure - Anhydrid) SO^3 oder Schwefelsäure direct aus den Elementen ist noch nicht gelungen und wenig die Abscheidung der Säure aus den in der bgelagerten Sulfaten, wenn man von der rauchenden lsäure (§ 193) absieht. Bis jetzt ist die Technik ge- vom Schwefeligsäure-Anhydrid auszugehen. Mit Luft uerstoff über glühenden Platinschwamm oder andere Körper geleitet, liefert dasselbe allerdings Schwefelsäure- d, doch ist es noch nicht geglückt, die wirkliche Fa- der Schwefelsäure hierauf zu gründen. Man ist nicht hinausgekommen, die Oxyde des Stickstoffes herbei- , um den Sauerstoff rasch auf das Schwefeligsäure-An- zu übertragen; ausserdem ist die Mitwirkung des Was- orderlich:



$$O^2 \cdot NO^3H \cdot OH^2 = NO^2H \cdot SO^4H^2$$

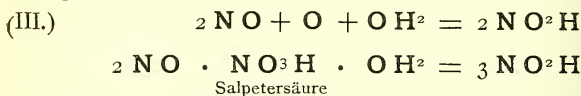
efeldioxyd. Salpetersäure — Salpetrige Säure

rner zugeführtes Dioxd bewirkt weiter auf dieselbe Art luction der (nicht darstellbaren) salpetrigen Säure zu yd:



(II.) $SO^2 \cdot 2NO^2H = 2NO \cdot SO^4H^2$
Stickoxyd

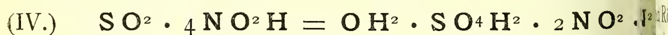
Das Stickoxyd geht bei Gegenwart von atmosphär Sauerstoff und Wasser sehr leicht wieder in salpetrige über und ist auch im Stande, selbst die Salpetersä zerlegen:



(III.) $2NO + O + OH^2 = 2NO^2H$

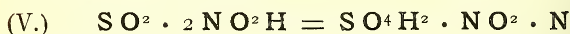
$2NO \cdot NO^3H \cdot OH^2 = 3NO^2H$
Salpetersäure

Die kaum existenzfähige salpetrige Säure setzt sich mit Sc dioxyd aufs neue nach Gleichung (II.) um, so dass theo bei fortwährendem Einhalten der Bedingungen, unter w sich die beiden Reactionen II. und III. vollziehen, der F der Schwefelsäurebildung ohne neue Zufuhr von Salpet beliebig lange fortgeführt werden könnte. Diese wird hauptsächlich aus zwei Gründen erforderlich, einmal, w Stickstoff der Luft, welche nach Gleichung III. die ganze der Fabrikeinrichtungen durchströmen muss, bei seiner tritte aus dem zur Verdichtung der Stickstoffoxyde oder „ *gase*“ (NO und NO^2) dienenden Apparate doch noch ein unerhebliche Menge derselben mitreisst, und zweitens, w nicht in jedem Augenblicke völlig zu vermeidender Uebe von Schwefeligsäure-Anhydrid oder Wasserdampf, besond etwas gesteigerter Temperatur möglicherweise das Au von Stickoxydul und vermuthlich selbst Stickstoff veranl



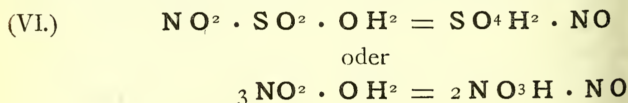
(IV.) $SO^2 \cdot 4NO^2H = OH^2 \cdot SO^4H^2 \cdot 2NO^2$

und möglicherweise:



(V.) $SO^2 \cdot 2NO^2H = SO^4H^2 \cdot NO^2 \cdot N$

Das Oxyd NO^2 kann in verschiedener Richtung ze und dem Processe wieder zu Gute kommen, z. B.:



(VI.) $NO^2 \cdot SO^2 \cdot OH^2 = SO^4H^2 \cdot NO$

oder

$3NO^2 \cdot OH^2 = 2NO^3H \cdot NO$

Stickoxydul hingegen und Stickstoff wären hier nicht oxydationsfähig, ihr Auftreten daher als reiner Verlust trachten.

Schwefeldioxyd wurde früher allgemein einfach aus gewonnen, welcher, einmal angezündet, ohne weiteres , besonders, wenn er mit Salpeter gemischt ist. In eit benutzt man Schwefelverbindungen, welche sich in der Natur finden, oder als Nebenproducte und Abfälle n chemischen Processen erhalten werden. Unter den iben seit 1833 besonders die Schwefelkiese eine grosse r erlangt, welche vorherrschend aus *Eisenkies*, *Pyrit*, $53_{,3}$ pC Schwefel, bestehen, so namentlich diejenigen sy und Saint-Bel bei Lyon, aus Portugal, Huelva am n Cadiz (p. 491), gewisse westfälische, norwegische sche Kiese. Der Schwefelgehalt derselben übersteigt öhnlich 40 pC; sehr häufig ist in den Pyriten etwas Fe S As enthalten, so dass in guten Pyriten leicht pC Arsen vorkommen kann; in weit geringerer Menge n auch Selen und Thallium darin.

verden auf Etagenöfen oder in Schachtöfen geröstet Dampf des Schwefeligsäure-Anhydrids, worin auch äure-Anhydrid vorkommt, durch grosse Kammern ge- lenen Oxyde des Selens, Thalliums, Arsens sich staub- er als Schlamm ablagern. Dieselben werden um so itgerissen, als jedes Kilogramm Pyrit 4000 Liter Luft ng bedarf.

Wärme dieses mächtigen Gasstromes benutzt man centriren der Schwefelsäure, theils in Bleipfannen, ver den Röstöfen stehen, theils im *Gloverthurme*, einem ıen oder viereckigen Apparate aus Bleiblech, der mit n Steinen so dicht ausgefüttert und gefüllt ist, dass n Röstgase darin noch bequem aufzusteigen vermögen. n rieselt ihnen die schwache Säure entgegen, um am s Bleithurmes bis $1_{,70}$ sp. G. (60° Baumé) concentrirt en.

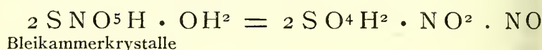
h den Gloverthurm leitet man auch die aus dem Gay- hen Cokethurme kommende Säure, um die von ihr ialtenen Nitrogase den in den Gleichungen II., III. und deuteten Reactionen zu unterwerfen und endlich in Stickoxyd mit dem Schwefeligsäure-Anhydrid gemengt eikammern zu führen.

richtiger Leitung der Röstung ist die Verbrennung so vollständig, dass der Rückstand nur noch 1 bis wefel enthält.

Reactionen, aus denen die Schwefelsäure hervorgehen iehen sich am besten, wenn die betreffenden Gasge- i 40 bis höchstens 60° in hinreichend grossen Räumen ler wirken. In 1 cbm Kammerraum erzeugt man in

24 Stunden $2{,}2$ bis 3 kg Säure von $1{,}558$ bis $1{,}575$ spec (52 bis 53° Baumé), entsprechend $1{,}5$ bis $2{,}1$ kg Säu $1{,}834$ spec. Gew. (66° Baumé).

Diese Reactionsräume, die *Bleikammern*, aus ane gelötheten Bleiplatten gebaut, sind durch die am Bo sammenfliessende Schwefelsäure gesperrt; kein anderes l als Blei entspricht den Anforderungen des Fabrikbetriel die Bleikammern tritt der Gasstrom der Röstöfen (d. h. ε Gloverthurme wo derselbe vorhanden ist) ein, während seits die angemessene auf das genaueste zu regulirende Wasser in Dampfform durch zahlreiche Öffnungen Decke hinein getrieben wird. Fehlt es an Wasser, so eı die „*Bleikammerkrystalle*“ $SO^2 \begin{cases} NO^2 \\ OH \end{cases}$, welche durcl Wasser alsbald zerlegt werden:



$$\underset{\text{Bleikammerkrystalle}}{2\,SNO^5H} \cdot OH^2 = 2\,SO^4H^2 \cdot NO^2 \,.\, NO$$

Bei gutem Gange der Arbeit treten diese Krystall gar nicht auf. Dem Gasgemische wird ferner der Sa durch Salpetersäure zugeführt, die man in der Kamm mittelst besonderer Vorrichtungen aus feuerfestem Th aus Glas von Stufe zu Stufe herabfliessen lässt.

Die Schwefelsäure verdichtet sich im Kammerrau an den Bleiplatten welche derselben ziemlich gut stehen und stellt so die *Kammersäure* von höchstens 1 Gew., 69 pC Gehalt an SO^4H^2, dar.

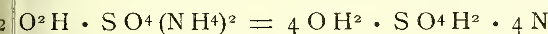
Die nicht verbrauchten Gase, welche durch den ve eines hohen Kamins unterhaltenen Luftzug aus den Bleik weggeführt werden, enthalten noch Nitrogase, welche i LUSSAC'schen Thurme beinahe vollständig zurück werden. In diesem mit Blei ausgeschlagenen und mit C füllten Thurme gibt der Luftstrom die brauchbaren St oxyde (Nitrogase) an Schwefelsäure von $1{,}705$ spec ab, welche fortwährend den Thurm durchfliesst. Au Sauerstoff des Luftstromes, welcher die ganze Reihe schilderten Einrichtungen durchwandert, wird so weit spruch genommen (Gleichung III.), dass das schliesslic gehende Stickstoffgas bei richtigem Betriebe von nur n gefähr 6 pC Sauerstoff begleitet sein darf.

Der aus dem GAY-LUSSAC'schen Thurme austr „nitrosen“ Säure werden die Nitrogase in dem schon ge Gloverthurme entzogen, um sie in den Kammern nutz machen. Weniger zweckmässig geschieht dieses auc noch vermittelst Wasserdampf in einer steinernen m

efüllten Kochtrommel *(Dénitrante)*, in welcher die äure wieder eine Verdünnung erleidet.

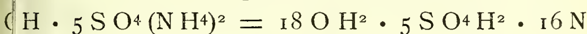
aus der Kammer abfliessende Säure wird durch vasserstoff, nöthigenfalls von Arsen befreit, indem man Säure nach dem Princip der beiden oben genannten barate in Berührung bringt. Manche Kiese, wie z. B. von Chessy, enthalten nur äusserst wenig Arsen.

Reste von Nitrogasen und Salpetersäure zerstört man lls durch Erwärmung der Schwefelsäure mit Ammo-



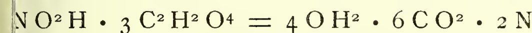
$$O^2H \cdot SO^4(NH^4)^2 = 4\,OH^2 \cdot SO^4H^2 \cdot 4\,N$$

und möglicherweise



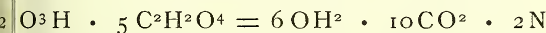
$$H \cdot 5\,SO^4(NH^4)^2 = 18\,OH^2 \cdot 5\,SO^4H^2 \cdot 16\,N$$

Oxalsäure:



$$NO^2H \cdot 3\,C^2H^2O^4 = 4\,OH^2 \cdot 6\,CO^2 \cdot 2\,N$$

und wohl auch



$$O^3H \cdot 5\,C^2H^2O^4 = 6\,OH^2 \cdot 10\,CO^2 \cdot 2\,N$$

einzelne Zwecke der Industrie ist die Kammersäure ug, für die meisten Verwendungen muss sie concenlen. Dieses geschieht zunächst sowohl in flachen auf ten ruhenden Bleikästen, welche durch die von den abziehende Wärme geheizt werden, als auch im Glover-. Die Entwässerung der Säure kann durch diesen bis . Gew. $1{,}_{72}$ (79 pC Säure SO^4H^2), in den Bleipfannen $81{,}_5$ pC) höchstens getrieben werden.

weitere Abdampfen muss in geschlossenen Gefässen men werden, um die mit dem Wasser übergehende Säure auffangen zu können. Dazu eignet sich am ne Destillirblase aus Platin, für eine Fabrik, die jähr- $2^1/_2$ Mill. kg Säure von $1{,}_{834}$ spec. Gew. liefert, eine von 65 000 M. Glasretorten bieten bei einer schwungabrikation grosse Unbequemlichkeiten dar, während nkessel ununterbrochen Säure von $1{,}_{725}$ spec. Gew. und solche von $1{,}_{834}$ spec. Gew. (bei 17°) gibt, vermittelst eines Platinhebers in die Korbflaschen n wird, in welchen diese Säure, *englische Schwefel*ler *Vitriolöl*, zur Versendung gelangt. Die durch den der Platinretorte während der ganzen Arbeit überschwache Säure lässt an ihrer Menge und ihrem spec. $_{26}$ bis $1{,}_{317}$) leicht den richtigen Gang der Concenrkennen.

Die Platinblase kann ersetzt werden durch eine aus demselben Metalle, deren Rand durch eine Bleiri bildet wird, in welcher ein doppelwandiger Helm aus Bl der durch fliessendes Wasser kühl erhalten wird. B wärmen dieser Destillationsvorrichtung verdichtet sich z etwas Säure am Helm, fliesst in die Bleirinne und bild vollkommenen Schluss für die Dämpfe, welche weiterhi das bleierne Rohr des Helmes übergehen. Die in de verdichtete Säure fliesst so weit nöthig ebenfalls ab stattet durch die Prüfung ihrer Stärke einen Schluss Verlauf der Arbeit.

Das spec. Gew. der in der Blase oder Schale bleibenden Säure kann bis $1{,}_{84}$ getrieben werden, beträ bei der in grösster Menge in den Handel gebrachte $1{,}_{834}$ bis $1{,}_{836}$ bei 15° entsprechend einem Gehalte von 94 pC SO^4H^2. Das beinahe unvermeidlich in die S säure gelangende Eisen ist in der höchst concentrirte in Form von Ferrisulfat fast unlöslich und findet sich Schale oder Blase als krystallinischer Schlamm nahe ständig abgeschieden, wenn das sp. G. $1{,}_{840}$ erreicht wi

Durch Abdampfen lässt sich die wasserfreie Säure (erstes Hydrat des Trioxydes SO^3) nicht darstellen, w Siedepunct des Anhydrides SO^3 weit tiefer liegt, als Säure SO^4H^2. Bei Temperaturen von — 1 bis bilden sich in der englischen Schwefelsäure Krystalle d bindung SO^4H^2, welche bei $10{,}_5$° schmelzen, aber o weit unter dem Gefrierpunct in flüssigem Zustande ve Diese Säure zeigt alsdann $1{,}_{854}$ sp. G. bei 0°, $1{,}_{834}$ beginnt bei 30° bis 40° weisse Nebel auszustossen 338° in volles Sieden zu gerathen.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure.

S	32	$32{,}_{65}$				
4 O	64	$65{,}_{31}$	oder	SO^3	80	$81{,}_{6}$
2 H	2	$2{,}_{04}$		OH^2	18	$18{,}_{3}$
SO^4H^2	98	$100{,}_{00}$		**SO^3, OH^2**	98	$100{,}_{0}$

Der Dampf ist zu betrachten als bestehend aus d SO^3 und OH^2, die sich beim Erkalten wieder vereinig

§ 131.

Eigenschaften der englischen Schwefelsäure. Mehrzahl organischer Stoffe durch so stark concentrirte S

ur verkohlt werden, so ist die käufliche Säure nur bei sorgtig er Behandlung völlig farblos. Sie verdampft nicht bei wö hnlicher Temperatur, zieht im Gegentheil mit grosser er e aus der Luft Wasser an, dessen Gewicht in ganz ch r Atmosphäre das der ursprünglichen Säure um mehr d s Zehnfache übersteigen kann.

nter 7° schiesst aus einem etwas wasserhaltigen Vitriolöl s Hdrat $SO^4H^2 + OH^2$, früher *Eisöl* genannt, in sehr grossen ic ligen Krystallen des monoklinischen System an, welche 7,5° schmelzen. Werden 300 g derselben mit 800 g in Eisstückchen gemischt, so sinkt das Thermometer beim ri ren bis auf — 26°, ebenso wird Wärme gebunden, wenn n is oder Schnee in Vitriolöl einträgt. Verdünnt man dage flüssige Säure mit Wasser, so wird viel Wärme frei.

ei gelinder Erwärmung zerfällt im Vitriolöl, noch mehr d wasserfreien Säure selbst, das Molecül SO^4H^2 in Wasser d rioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid) SO^3; schon bei 40° t ie letztere weisse Nebel des Anhydrids aus.

rhitzt man englische Schwefelsäure zum Sieden, so erhält n nfangs verdünntere Säure, und von ungefähr 300° an geht ur mit durchschnittlich 98,5 pC SO^4H^2 und 1,5 pC Wasser er siehe rectificirte Schwefelsäure § 192).

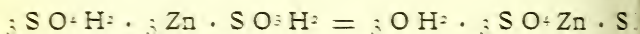
rüfung. Die der Natur der Sache nach in Vitriolöl g herweise zu treffenden Verunreinigungen siud: Arsenigr Anhydrid, bisweilen auch Arsensäure, auch wohl Ammoniumei t, Selen, als solches oder als Dioxyd (Selenigsäureh rid) SeO^2 gelöst, Oxyde des Stickstoffes (Oxydul ausc men), Schwefeligsäure-Anhydrid, Bleisulfat, Eisensulfat.

uf Arsen, welches häufig bis zu ungefähr $^1/_4$ pC vorc n ist, wird geprüft, indem man die Säure mit 5 Th. Wasser d nt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt in der Wärme e Tag lang stehen lässt. Ein anderer Theil wird mit Stanl ittchen schwach erwärmt, wie bei Salzsäure p. 510 erh; hierbei könnte auch Selen mit abgeschieden werden. e an Selen reiche Säure lässt den grössten Theil desselben r oben vorgeschriebenen Verdünnung mit Wasser schon thes langsam niedersinkendes Pulver fallen. Die geklärte s gkeit gibt hierauf in der Kälte mit Schwefelwasserstoff e gelben Niederschlag, vermuthlich SeS^2, der sich beim c n in der Flüssigkeit zu rothen, in Ammoniak nicht lösi Flocken zusammenballt. Schmilzt man sie mit Salpeter, g t alsdann Selensäuresalz in warmes Wasser über, welches alzsäure gekocht Selenigsäure-Salz liefert, während sich

Chlor entwickelt. Letzteres ist an der Wirkung auf In- tinctur oder Jodkalium zu erkennen und aus der Auflösung es Selenigsäure - Salzes wird durch Schwefeligsäuregas Selen nd durch Schwefelwasserstoff Schwefelselen gefällt.

Die Oxyde des Stickstoffes sind zu erkennen an der S und 530 beschriebenen Reaction auf Ferrosulfat, sowie an er Eigenschaft, Indigotinctur zu zerstören. Ferner wird durch O und NO^2 die Auflösung des Kaliumpermanganates entfärb

Dieses ist auch der Fall bei Gegenwart von Schwefeligs- Anhydrid, welches sich schon durch den Geruch verräth. dünnt man die Schwefelsäure mit 5 Th. Wasser und b Zink dazu, so entwickelt sich bei Gegenwart von schwefe Säure Schwefelwasserstoff:



$$3\,SO^4H^2 + 3\,Zn + SO^3H^2 = 3\,OH^2 + 3\,SO^4Zn + S.$$

Bleisulfat fällt beim Verdünnen der Schwefelsäure nic da es in concentrirter Schwefelsäure ziemlich reichlich, in dünnter aber noch weit weniger löslich ist als in Wa Schichtet man Salzsäure auf bleihaltiges Vitriolöl, so entst an der Berührungszone Wolken von Chlorblei.

Eisen sucht man in der verdünnten Säure durch Sättig mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium auf, moniak, indem man die verdünnte Säure durch Calciumcarb beinahe sättigt und das Filtrat mit etwas überschüssiger K milch kocht.

§ 192.

Rectificirte Schwefelsäure.

Zum arzneilichen Gebrauche kann nur die reine Schw säure dienen, welche durch Rectification des Vitriololes zu halten ist. Wird diese Arbeit in Glasretorten vorgenom so sind besondere Vorsichtsmassregeln erforderlich, um selben zu schützen. Man erwärmt zu diesem Zwecke die torten mehr von der Seite als von unten, indem man den Bo derselben auf Asche setzt und an den Seiten Sand aufschü Auch frisch geglühte Gaskohle, welche man in die Reto bringt, wirkt günstig. Am besten gelingt die Rectification der Platinretorte. Die zuerst übergehenden Antheile sind s wasserhaltige Säure, welche auch grossentheils die Stickstoffox mitführt; doch werden diese von der Säure zum Theil energ

gehalten, so dass es nothwendig ist, zur Rectification von vornherein eine von denselben freie Säure zu wählen. tern Verlaufe der Rectification treten bald auch Nebel hydrids SO^3 auf; man beseitigt daher die ersten Por- und fängt erst die reine Säure auf, welche bei etwa bis 330° reichlich übergeht. Bei der Abkühlung ver- sich die während der Destillation zum Theil getrennten le SO^3 und OH^2 wieder zu Schwefelsäure.

s ist zweckmässig, die Destillation nicht bis zu Ende zu um nicht das Product durch Ueberspritzen nicht flüch- erunreinigungen zu verderben; man lässt in der Retorte /4 der ursprünglichen Menge zurück. Weder dieser An- noch der übergegangene besitzen eine genau bestimmte mensetzung; letzterer zeigt ein spec. Gew. von ungefähr ei 15°, entsprechend einem Procentgehalte an SO^4H^2 hezu 99 oder 81 Anhydrid.

iese Säure muss sich in jeder Richtung vollkommen rein en, wenn sie in der oben § 191 angegebenen Art ge- wird.

e muss auch in der Platinschale erhitzt ohne Rückstand pfen. Der Gehalt ergibt sich hiernach aus dem specifi- Gewicht oder durch massanalytische Bestimmung.

erdünnte Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum dilutum.

len pharmaceutischen Zwecken, namentlich auch bei ana- en Arbeiten, hält man eine mässig verdünnte Schwefel- vorräthig, wie z. B. die durch Mischung von reiner, irter Säure mit 5 Th. Wasser dargestellte von $1{,}_{113}$ bis p. Gew., durchschnittlich also $16{,}_5$ pC wasserfreie Säure H^2 enthaltend.

ei der Mischung ist die sehr starke Wärmeentwickelung ch zu mässigen, dass man die concentrirte Säure ganz lich in das Gefäss tropft, worin man das Wasser in krei- Bewegung versetzt.

§ 193.

chende Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum fumans.

ildung. Wenn Schwefeltrioxyd mit der hinreichenden e Wasser oder einem Ueberschusse in Berührung kommt, rbindet es sich unter heftiger Wärmeentwickelung damit hwefelsäure: $SO^3 + OH^2 = SO^4H^2$.

Geschichte. Es scheint, dass schon in sehr alter Ze Südindien durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter in nen Gefässen unreine Schwefelsäure erhalten wurde.

Die Araber und die abendländischen Alchemisten des X XIII. Jahrhunderts kannten wahrscheinlich die durch Calcin des Alauns zu gewinnende Schwefelsäure, worüber sich AL der Grosse um diese Zeit bestimmter ausdrückte. Im Jahrhundert beschrieb BASILIUS VALENTINUS die Darste der Säure durch Calcination von Vitriol und auch durch brennung des Schwefels mit Salpeter. 1746 wurden in mingham, 1766 in Rouen zuerst Bleikammern eingerichtet Deutschland 1755 die fabrikmässige Gewinnung von Schw säure aus Eisenvitriol. CLÉMENT-DESORMES erkannte 179 Rolle der Salpetersäure und gründete darauf den fortlaufe Betrieb der Schwefelsäurefabrication in den Bleikammern.

Die jährliche Production von Schwefelsäure von 1,834 s Gew. (66° Baumé) beträgt gegen 900 000 Tonnen, wovo aus englischen Fabriken hervorgehen.

Die rauchende Säure wird nur in Sachsen und Böh in geringer Menge dargestellt.

§ 194. SALPETERSÄURE. — ACIDUM NITRICUM.

Vorkommen. Nitrate des Natriums, Kaliums, Calc kommen in der Natur in reichlichen Mengen vor. Wa Schnee und Hagelkörner pflegen Spuren von Nitraten und triten, besonders die des Ammoniums zu enthalten. Im W ser des Rheines bei Basel sind z. B. $1\frac{1}{2}$ g Salpetersäure Anhydrid N^2O^5 gedacht) in 100 000 Litern in Form von traten nachgewiesen worden.

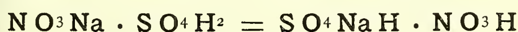
Bildung. In freiem Zustande tritt etwas Salpeters auf, wenn electrische Funken sehr lange durch ein feuc Gemenge von 2 Vol. Stickstoff und 5 Vol. Sauerstoff schla oder wenn in diesem Gasgemenge die Verbrennung von W serstoff oder organischen Körpern vor sich geht. Dage findet keine Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff s wenn diese Gase über glühenden Braunstein oder Platinschwa streichen.

In Form von Ammoniak dem Sauerstoffe dargeboten, dirt sich der Stickstoff leichter zu Salpetersäure, wenn ein ches Gasgemenge durch ein glühendes Rohr getrieben wird, sonders bei Gegenwart von sehr fein zertheiltem Platin, Kup

e Ammoniaksalze mit Schwefelsäure bei Gegenwart von
säure, Bleihyperoxyd, Mennige oder Braunstein destillirt,
Salpetersäure. In vielen ähnlichen Fällen entsteht sal-
Säure oder Untersalpetersäure.

e Oxydation des Stickstoffes wird sehr befördert durch
genwart von Basen. Ammoniak, das über glühendes
hyperoxyd oder Eisenoxyd geführt wird, liefert Nitrat,
ftzutritt mit Kupferpulver geschütteltes wässeriges Am-
gibt Nitrit. Stickstoffhaltige organische Substanzen
ssen bei Gegenwart von Basen die Bildung von Nitra-
lchen vermuthlich immer Nitrite vorausgehen. Die unter
ltigen Umständen auftretenden niedrigen Oxydations-
des Stickstoffes, nämlich das Stickoxyd NO, Salpetrig-
Anhydrid $N^2 O^3$, salpetrige Säure $NO^2 H$, die sogenannte
alpetersäure $N^2 O^4$ (Stickstofftetroxyd), gehen sehr leicht
etersäure über; nur dem Stickoxydul $N^2 O$ fehlt diese
eit.

arstellung der rohen Säure von $1{,}_{323}$ *bis* $1{,}_{331}$ *sp. G.*
eruht auf der Zersetzung des Natriumnitrates durch
felsäure:



$$NO^3Na \cdot SO^4H^2 = SO^4NaH \cdot NO^3H$$

Vird diese Zerlegung mit Schwefelsäure von $1{,}_{612}$ sp. G.
ersäure der Fabriken) vorgenommen, so verläuft sie
ngsgemäss am ruhigsten und das zurückbleibende Na-
isulfat ist so dünnflüssig, dass es leicht aus dem Zersetzungs-
abgelassen werden kann. Würde die Schwefelsäure
solcher Menge angewendet, dass neutrales (secundäres)
entstände, so liesse sich der zähflüssige oder ganz feste
tand nicht rasch genug entfernen; Schwefelsäure von
r Concentration, als oben erwähnt, wirkt so stürmisch ein,
ie Masse stark schäumt und leicht übersteigen würde.

er Gleichung (I.) entsprechen 85 Th. Natriumnitrat und
. Säure $SO^4 H^2$; die oben genannte durch Eindampfen
Bleipfannen erhaltene Schwefelsäure enthält gegen 70 pC
H^2, so dass von derselben 140 Th. erforderlich sind,
7 Th. salpetersaures Natrium auf 28 Säure. Die Fabrik-
nimmt hauptsächlich mit Rücksicht auf die Feuchtigkeit
itrates mehr davon, z. B. 22 Th. auf 28 Säure. Die
zung wird in gusseisernen Kesseln ausgeführt, deren
e mit dicken Sandsteinplatten ausgekleidet sind; der
zwischen diesen und der Wand wird mit Hammer-
gefüllt. Die ebenfalls steinerne Deckplatte besitzt zum

Eintragen des Salpeters und zum Eingiessen der Schw säure Öffnungen, deren Steinzeugstöpsel während der A mit Kitt aus Pfeifenerde und Wasserglas zu genügendem Sc gebracht werden.

Ebenso ist das thönerne Rohr eingekittet, welches Dämpfe der Salpetersäure ableitet. Dasselbe mündet in Steinzeugkrug, aus dessen zweiter Öffnung ein zweischenke Thonrohr zu einem andern Kruge geht, während ein ferr Rohr die obere Hälfte desselben mit einem dritten Ver tungskruge verbindet. Diesem reihen sich noch mehre nach Bedarf in grösserer oder geringerer Zahl an; einige halten zum vollständigern Auffangen der Säure Wasser schwächere Salpetersäure.

Der Zersetzungskasten oder Kessel wird durch dir Feuerung erwärmt, sobald die erste Einwirkung nachl welche beim Eingiessen der Schwefelsäure eintritt und die leerung des Kastens erfolgt, indem man einen kegelförm am Grunde des Kastens sitzenden Zapfen in denselben hi treibt und das Sulfat durch das Loch herausfliessen lässt.

Statt des oben beschriebenen Sandsteinkastens diene manchen Fabriken liegende gusseiserne Cylinder, welche widerstehen, wenn das Eisen so heiss gehalten wird, dass k Verdichtung der Säure darauf stattfindet.

Zusammensetzung. Reine wasserfreie Säure würde genden Zahlen entsprechen:

N	14	22,2
3 O	48	76,2
H	1	1,6
NO_3H	63	100,0

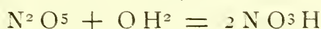
Eigenschaften. Spec. Gew. bei 0° = 1,559; Siedepu 86°. Aber eine solche Säure lässt sich nur mit ganz bes derer Sorgfalt darstellen. Man muss zu diesem Zwecke rei getrockneten Salpeter durch Schwefelsäure von 1,85 spec. G zersetzen, wodurch Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. erhal wird, die aus 94 bis 95 pC Salpetersäure und nahezu 6 5 pC Wasser besteht, wenn man nämlich von den darin v kommenden niedrigern Oxydationsstufen des Stickstoffes sieht. Diese lassen sich durch einen Luftstrom von 15° grösst theils austreiben. Destillirt man alsdann die Salpetersäure 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vorsichtig bei ungefähr bis 88°, so erhält man nahezu reine Salpetersäure. Diesel

nnt rectificirt werden, da sie alsbald zu zerfallen be-
wnn man sie für sich erwärmt. In geschlossener Röhre
ibt sie Sauerstoff, rothgelbes Gas, das aus N^2O^3 und
tsteht, jedoch bald weiter in NO und NO^2 zerfällt,
r ose flüssige Säure. Noch aus Salpetersäure, welche
p NO^3H enthält, entwickelt sich bei 250° rothgelber
:.

Wasserfreie Salpetersäure NO^3H raucht an der Luft, in-
ien letzterer vorhandenen Spuren von Ammoniak die
g von Ammoniaknitrat veranlassen, welches in Nebel-
uritt. Wenn die Säure unter beständiger Abkühlung
o allmählich mit etwas mehr als gleich viel Phosphor-
y (Phosphorsäureanhydrid) vermischt und dann äusserst
m destillirt wird, indem man das Steigen der Masse
eder durch Abkühlung verhindert, so erhält man in
onge grosse Krystalle des *Salpetersäure-Anhydrides:*


$$\ldots I \cdot P^2O^5 = 2\,PO^3H \cdot N^2O^5$$
Phosphorpentoxyd — Metaphosphorsäure — Salpetersäureanhydrid

ieselben zerfallen sehr leicht, besonders im Sonnenlichte,
er Wärme in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd, obwohl
h bei 29° unzersetzt schmelzen lassen; mit Wasser er-
s sich und gehen in Salpetersäure über:


$$N^2O^5 + OH^2 = 2\,NO^3H$$

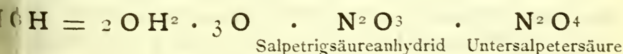
§ 195.

ucende Salpetersäure. — Acidum nitricum fumans.

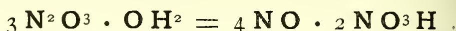
int man bei der Destillation der Salpetersäure die
lt Menge Natriumnitrat, d. h. 2 Mol. auf 1 Mol. Schwefel-
s geht die Zersetzung zuerst in der oben, Gleichung
g euteten Weise vor sich. Wenn die Hitze gesteigert
sc bleibt hingegen zuletzt neutrales Natriumsulfat zurück:


$$\ldots II: 2\,NaNO^3 \cdot SO^4H^2 = SO^4Na^2 \cdot 2\,NO^3H$$

li erst in höherer Temperatur auftretende Salpetersäure
: ann in Sauerstoff und rothen Dampf von Salpetrig-
A ydrid und Untersalpetersäure:

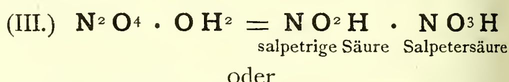

$$\ldots H = 2\,OH^2 \cdot 3\,O \cdot N^2O^3 \cdot N^2O^4$$
Salpetrigsäureanhydrid — Untersalpetersäure

Jedoch kann die Zersetzung je nach der Temperat andern Umständen einen verschiedenen Verlauf nehmer salpetrige Säure zerfällt während der Destillation lei Stickoxyd N O und Sauerstoff, oder in Berührung mit der übergegangenen wässerigen Salpetersäure in Stickoxy Salpetersäure:



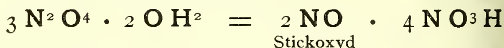
$$3\,N^2O^3 \cdot OH^2 = 4\,NO \cdot 2\,NO^3H\,.$$

Auch die Untersalpetersäure kann sich zum The sprechend der einen oder andern der folgenden Gleic zersetzen:



$$(III.)\quad N^2O^4 \cdot OH^2 = \underset{\text{salpetrige Säure}}{NO^2H} \cdot \underset{\text{Salpetersäure}}{NO^3H}$$

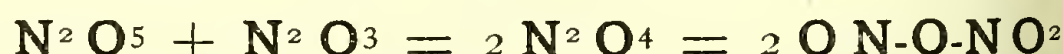
oder



$$3\,N^2O^4 \cdot 2\,OH^2 = \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} \cdot 4\,NO^3H$$

oder einfach in 2 NO^2 zerfallen.

Auch in dem abgekühlten rothen Destillate finder weitere Aenderungen in der Anordnung und Verbindu Sauerstoffes und Stickstoffes statt. N^2O^4 besteht eigent in der Kälte und bildet bei — 9° farblose Krystalle, zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die aber sch 0° ab gelb wird und gelbrothe mit steigender Tem immer dunklere Dämpfe von NO^2 ausgibt. Aus Gleichu geht hervor, dass die sogenannte Untersalpetersäure stofftetroxyd) als gemischtes Anhydrid der Salpetersäu salpetrigen Säure aufzufassen ist:



$$N^2O^5 + N^2O^3 = 2\,N^2O^4 = 2\,ON\text{-}O\text{-}NO^2$$

Eine wahre Untersalpetersäure $N^2O^5H^2$ gibt es ni

Die rauchende Salpetersäure wirkt vermöge des C an niedrigern schon bei gewöhnlicher Temperatur damp gen Oxydationsstufen des Stickstoffes sehr rasch und oxydirend, so dass sie zu einzelnen, namentlich auch gischen Zwecken, der farblosen nicht rauchenden Säure zogen wird. Dieser letztern kann man jene gelbrothen des Stickstoffes beigeben, ohne die Temperatur bei der lation der Salpetersäure so hoch steigern zu müssen, Gelegenheit der Gleichung (II) erwähnt wurde.

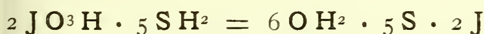
Wählt man die Verhältnisse nach Gleichung (I), sich doch eine gelbrothe rauchende Säure gewinnen, we nur dem Salpeter vor der Destillation eine kleine Meng leicht oxydirbaren Körpers, z. B. 3 bis 4 pC Stärkeme mischt. Letzteres wird auf Kosten der in Freiheit ge

te;äure zunächst zu Oxalsäure oxydirt und das Product lt ntsprechende Mengen von NO^2.

Reie Salpetersäure. Zu den meisten pharmaceutischen te dient Salpetersäure von 1,185 sp. G. bei 15° mit 30 pC t n NO^3H, welche durch Rectification der rohen Säure erwird. Ist letztere stark mit Schwefelsäure verunrei-sokann es zweckmässig sein, etwas Salpeter zuzusetzen, wd dadurch die Rectification erschwert und der Vortheil ei zu gering, um die Retorte beim Sieden durch das nrmeidliche Stossen der Gefahr des Springens auszu-. Salpetersäure ohne diesen Zusatz lässt sich auf freiem rctificiren. Die zuerst übergehenden Antheile sind chlor-, enn dieses bei der rohen Salpetersäure der Fall war. samelt daher als reine Säure erst die chlorfreie Portion. r egel wird das specifische Gewicht des Destillates höher al 1,185, so dass es bis auf jene Zahl zu verdünnen ist.

So e es darauf ankommen, die Säure von Stickoxyd, sal-er Säure und Untersalpetersäure oder Stickstoffdioxyd fren, so ist bei 17 bis 20° ein Strom trockener Luft Khlensäure durch dieselbe zu führen, bis sie ent-ist

Prfung. Die *reine Säure* von 1,185 sp. G. muss farblos hr Rückstand flüchtig sein. Da der Chilisalpeter bis-d enthält, so kann sich der Salpetersäure Jodsäure aun, in Folge des Zerfalles derselben bei der Rectifica-J beimischen. Verdünnt man eine solche Säure mit l Wasser und tropft ein wenig Schwefelwasserstoff-r , so werden Jod und Schwefel ausgeschieden; erste-eh beim Schütteln mit rother Farbe in Chloroform oder leu über:



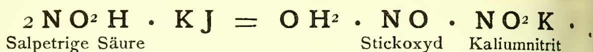
$$2\,JO^3H \cdot 5\,SH^2 = 6\,OH^2 \cdot 5\,S \cdot 2\,J$$

Verhrt man nicht vorsichtig mit dem Zusatze von Schwefel-rsff, so liefert das frei gewordene Jod sofort farblose asstoffsäure: $2\,J \cdot SH^2 = S \cdot 2\,HJ$.

Fre in der Salpetersäure vorhandenes Jod wird beim ttel mit den geeigneten Lösungsmitteln (siehe bei Jod vi diesen aufgenommen.

Umuf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen, verdünnt dieSalpetersäure zuvor mit 5 Th. Wasser, da Baryum-

nitrat und Silbernitrat in Salpetersäure schwer löslich sin sich theilweise ausscheiden könnten. Salpetrige Säure durch Jodkalium aufgefunden, indem sie die Ausscheidun Jod veranlasst:



$$2\,NO^2H \cdot KJ = OH^2 \cdot NO \cdot NO^2K \cdot$$

Salpetrige Säure — Stickoxyd — Kaliumnitrit

Nicht weniger empfindlich ist die Reaction der salpe Säure auf Kaliumpermanganat; die Auflösung dieses wird durch salpetrige Säure entfärbt, indem sie sich z petersäure oxydirt.

Wenn die zu officinellen Zwecken bestimmte Salpeter in zerstreutem Lichte aufbewahrt, sich bei Luftzutritt nic färbt zeigt, so kann sie nur sehr geringe Mengen salpe Säure oder Stickoxyd enthalten, welche kaum irgendwo theilig sein werden; jene Proben auf salpetrige Säure daher für die Praxis zu weit.

Verwerflich ist die Prüfung der Salpetersäure verr sulfocyansaurem Kalium (Rhodankalium KSCN). Eine c trirte Auflösung dieses Salzes nimmt nämlich auf Zusatz d schiedensten Säuren, auch durch Chlorwasser, Wass hyperoxyd u. s. w. rothe oder doch röthliche Färbur So wirkt auch die durch Zusatz von Kaliumperma von salpetriger Säure befreite Salpetersäure, wenn schwächer, als die salpetrige Säure. Der Zusatz vor dankalium (Kaliumsulfocyanat) zu Salpetersäure könnte den Zweck haben, Eisenoxyd nachzuweisen. Dieses sich durch die Färbung der damit verunreinigten Sa säure, so wie durch den bei der Verdampfung einer Probe bleibenden Rückstand nicht so leicht verrathen, es sehr wenig beträgt, sicherer aber, wenn die Säure m moniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt

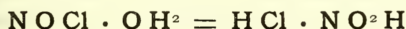
Um auf Arsen zu prüfen, übersättigt man die Säure mit Aetznatron, gibt ein Gemenge von Eisenfeile und Zi dazu, erwärmt nöthigenfalls und beobachtet in der bei natron (p. 457) angegebenen Weise, ob sich Arsen auss und Arsenwasserstoff entwickelt.

Die *rohe Salpetersäure* pflegt Chlor, Schwefelsäure säure, auch wohl geringe Mengen von Natriumsulfat halten.

Königswasser. — Acidum chloro-nitrosum.

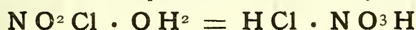
Eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, gew 1 Th. der erstern (sp. G. $1{,}185$) und 3 Th. Salzsäure von $1{,}124$

ır im Augenblicke des Bedarfes zusammengiesst. Das Ge-
rd bald gelb, indem Chlor, Stickstoffdioxyd und die Ver-
NO^2Cl, *Nitrylchlorür*, Salpetersäure-Chloranhydrid,
osylchlorür, Chloranhydrid der salpetrigen Säure
uftreten. Diese letztern und das Chlor sind im Stande,
ulösen, worauf sich die Benennung Königswasser be-
e beiden Chloranhydride können auf anderem Wege
stellt werden und sind bei 5° dampfförmig, das erstere
r, das Salpetrigsäure-Chloranhydrid von mehr roth-
rbe. Dieses zerfällt zunächst mit Wasser in Salzsäure
rige Säure:



$$NOCl \cdot OH^2 = HCl \cdot NO^2H$$

rechend das Salpetersäure-Chloranhydrid:



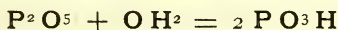
$$NO^2Cl \cdot OH^2 = HCl \cdot NO^3H$$

hichte. Die arabischen Chemiker, z. B. GEBER, im
hundert, destillirten Salpeter mit Kupfervitriol und
l erhielten so Salpetersäure, wie vermuthlich schon
die Aegypter. Im XV. Jahrhundert wurde die Säure
ewasser bezeichnet und zur Trennung von Gold und
ıutzt. PARACELSUS lehrte schon, dieselbe mit Silber
äure zu reinigen. GLAUBER stellte ungefähr 1648,
t zuerst, rauchende Salpetersäure dar. LAVOISIER
6, dass die Salpetersäure Sauerstoff enthalte, CAVEN-
es 1784, dass sie aus Stickstoff und Sauerstoff be-
CHEELE machte 1774 auf die salpetrige Säure auf-

§ 196. PHOSPHORSÄURE.

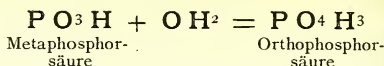
ommen. Phosphorsäure findet sich in Form von
n in allen drei Naturreichen (vergl. bei Phosphor

ng. Phosphor verbrennt in vollkommen trockener
eissen Flocken von Phosphorpentoxyd oder Phosphor-
ydrid P^2O^5, welche mit grösster Begier Wasser an-
l sich unter starker Wärmeentwickelung langsam in
sen, wobei, besonders in der Kälte, *Metaphosphor-*
steht:



$$P^2O^5 + OH^2 = 2\,PO^3H$$

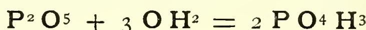
Letztere nimmt langsam noch ein Mol. Wasser auf, sie in der Kälte in wässeriger Lösung stehen bleibt und in die gewöhnliche oder *Orthophosphorsäure* über:



$$PO^3H + OH^2 = PO^4H^3$$

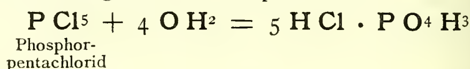
Metaphosphorsäure — Orthophosphorsäure

Mit heissem Wasser zusammengebracht, verwandel das Anhydrid sogleich in Orthosäure:



$$P^2O^5 + 3\,OH^2 = 2\,PO^4H^3$$

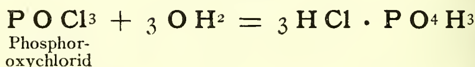
Wird der Phosphor mit Chlor oder mit Chlor und stoff zugleich gesättigt, so liefern auch diese Verbindung Wasser zusammengebracht Phosphorsäure:



$$PCl^5 + 4\,OH^2 = 5\,HCl \cdot PO^4H^3$$

Phosphorpentachlorid

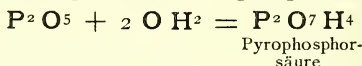
und



$$POCl^3 + 3\,OH^2 = 3\,HCl \cdot PO^4H^3$$

Phosphoroxychlorid

Wenn dem Pentoxyd nur äusserst langsam Wasse geboten wird, so entsteht auch wohl neben der Orthopho säure etwas *Pyrophosphorsäure*, *Diphosphorsäure:*



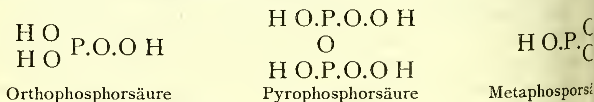
$$P^2O^5 + 2\,OH^2 = P^2O^7H^4$$

Pyrophosphorsäure

Reichlicher erhält man dieselbe durch Abdampfen d wöhnlichen Säure in einer Platinschale bei einer 213° überschreitenden Temperatur, am besten aber aus den salze $P^2O^7Pb^2$, welches man vermittelst des Natriun phosphates (s. dieses) darstellt, mit Wasser zerreibt und Schwefelwasserstoff zerlegt.

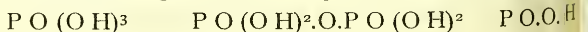
Die Orthophosphorsäure ist die allein beständige For Phosphorsäure; die wässerigen Lösungen der beiden eben genannten Säuren gehen in der Kälte allmählich in phosphorsäure über, sehr rasch beim Erwärmen.

Die Beziehungen dieser drei Phosphorsäuren lasser durch folgende Formeln ausdrücken:



Orthophosphorsäure	Pyrophosphorsäure	Metaphosporsä
$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$ P.O.O H	H O.P.O.O H O H O.P.O.O H	H O.P.$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

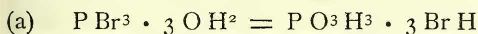
oder, die Fünfwerthigkeit des Phosphors berücksichtigend



$$PO(OH)^3 \qquad PO(OH)^2.O.PO(OH)^2 \qquad PO.O.H$$

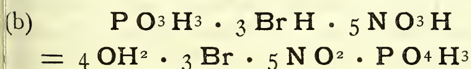
:tellung der wässerigen Orthophosphorsäure. Der wird durch Digestion mit Salpetersäure von 1,18 ›. G. von Unreinigkeiten befreit, welche besonders in ıächlichen Kruste enthalten sein können. Zur Oxy- .bst dient durchaus nur eine Salpetersäure von ange- Stärke; stärkere führt zu Explosionen und schwä- ·kt zu langsam. Man erwärmt 13 Th. Säure ge- 1 Th. Phosphor in einer geräumigen Retorte so s eine etwas lebhaftere Einwirkung eben einzutreten welche durch genaueste Ueberwachung des Feuers je ›rderniss eingeschränkt oder gesteigert wird. Dieses am sichersten bei freiem Holzkohlenfeuer erreichen. igere Einwirkung pflegt einzutreten, wenn ungefähr stillat übergegangen sind, indem dann erst die phos- ›äure PO^3H^3 vollständig zu Phosphorsäure oxydirt ›ei in reichlichen Mengen auch gelbrother Dampf von lioxyd auftritt. Die überdestillirte saure Flüssigkeit Zeit zu Zeit vorsichtig zurückgegossen, so lange noch · Phosphor zu sehen ist und sich noch phosphorige der Retorte nachweisen lässt. Rascher, aber weit ›equem und weniger öconomisch kann man zum Ziel wenn man die Säure zuerst allein erwärmt und ein ı Phosphor einträgt. So heftig auch die Oxydation geht, so bleibt doch bei der geringen Menge Phosphor rkung ungefährlich. Ist sie vorüber, so erwärmt man .lls aufs neue und wirft allmählich sämmtlichen Phosphor ure.

Wirkung der Salpetersäure lässt sich in äusserst be- 'eise durch Brom unterstützen. Bringt man ein wenig rn unter Wasser mit Phosphor zusammen, so entsteht lich das flüssige farblose Phosphorbromür, worin sich schüssige Phosphor löst; beim Umschütteln wird er s Wasser wieder abgeschieden, bleibt aber meist r Temperaturerhöhung wegen flüssig. Gleichzeitig Phosphorbromür durch das Wasser in phosphorige l Bromwasserstoff zerlegt:



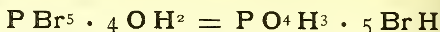
$$(a) \quad PBr^3 \cdot 3\,OH^2 = PO^3H^3 \cdot 3\,BrH$$

man jetzt Salpetersäure bei, so bilden sich Phosphor- niedrigere Stickstoffoxyde, und das Brom wird wie-



$$(b) \quad \mathbf{PO^3H^3 \cdot 3\,BrH \cdot 5\,NO^3H}$$
$$= \mathbf{4\,OH^2 \cdot 3\,Br \cdot 5\,NO^2 \cdot PO^4H^3}$$

Entsprechende Zersetzung erleidet auch das vorübe in gelben Flocken auftretende Phosphorbromid:



$$PBr^5 \cdot 4\,OH^2 = PO^4H^3 \cdot 5\,BrH$$

So lange noch Phosphor vorhanden ist, wirft si Brom wieder auf denselben, bis er bei ausreichendem von Salpetersäure vollständig in Phosphorsäure überge ist, wozu eine kleine Menge Brom genügt. Je nach d centration der Salpetersäure und dem Bromzusatz verlä Process entweder mit gefährlichster Heftigkeit oder vollk sicher und ruhig.

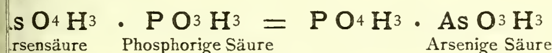
Wenn man z. B. zu 18 g Phosphor und 40 g Wass und nach 1 g Brom, gelöst in 50 g Wasser, gibt, un einiger Zeit allmählich 200 g Salpetersäure von etwa 1,2 hinzufügt, so beginnen die Reactionen (a) und (b) vo oder doch bei Wasserbadtemperatur und verlaufen bei g licher Zimmertemperatur ganz ruhig. Um die Oxydat Phosphors zu vollenden, genügt gelinde Erwärmung im bade; überhaupt hat man es vollkommen in der Hand *vorsichtige* Vermehrung des Broms oder der Salpetersä Arbeit angemessen zu beschleunigen oder auch die Ein durch Zugiessen von warmem Wasser abzuschwächen. des Broms kann auch Jod dienen und ein sehr geringe des letztern ist nicht unzweckmässig, wenn man mit B beitet, indem das Jod den Phosphor sehr leicht in di Modification überführt, welche durch Salpetersäure oxydirt wird.

§ 197.

Die Oxydation des Phosphors nach den eben ausei gesetzten Methoden schreitet immerhin verhältnissmässi langsam vor, weil derselbe der Säure nicht genug A puncte darbietet. Pulverförmiger Phosphor der unschme rothen Modification kann ohne Gefahr viel rascher werden, ist jedoch für diese Verwendung zu theuer. M aber die Berührungspuncte zwischen gewöhnlichem P und Salpetersäure in höchst wirksamer Weise unendli mehren, indem man folgendermassen verfährt. Man bring mit Salzsäure und Salpetersäure ausgewaschenen, da glühten Amiant in einen geräumigen Kolben mit min 3 dm langem Halse, dessen Oeffnung mit einem Glas nur lose zu schliessen ist. Auf den Amiant giesst ma 6 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und bewirkt

Schütteln eine vollständige Durchtränkung desselben, der Kolben im Wasserbade erwärmt wird. Der Phos-rd jetzt unter Schütteln des Amiants in kleinen Stück- allmählich eingetragen, dass die Wärmeentwickelung issig eingeschränkt bleibt. Dieses lässt sich sehr leicht chwenken des Kolbens erreichen. Ist endlich soviel r verwendet, als das Gewicht des Amiants betrug, so n noch soviel Salpetersäure zu, dass 7 bis 8 Th. der-uf 1 Th. Phosphor kommen, und erwärmt im Wasser-iter, bis auch nach Abkühlung des Kolbens kein Phos-hr zu erblicken ist; die wenigen noch übrigen Stück-d in die rothe Modification übergegangen, daher leicht n.

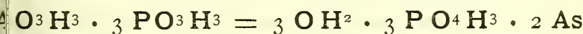
dem Amiantbrei lässt sich die saure Flüssigkeit leicht ig wegwaschen; bei gehöriger Concentration derselben Porzellanschale oder besser in Platin oder Silber, trübt plötzlich, indem durch die phosphorige Säure Arsen eden wird:



$$sO^4H^3 \cdot PO^3H^3 = PO^4H^3 \cdot AsO^3H^3$$

rsensäure — Phosphorige Säure — Arsenige Säure

und weiter

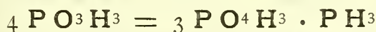


$$O^3H^3 \cdot 3\,PO^3H^3 = 3\,OH^2 \cdot 3\,PO^4H^3 \cdot 2\,As$$

verdünnt die Flüssigkeit, filtrirt am besten durch oder Glaswolle und fällt wenn nöthig den Rest des lurch Schwefelwasserstoff. Es bleibt nur noch übrig, des Eindampfens der gereinigten Säure durch gele-n Zusatz von Salpetersäure die Oxydation der phos- Säure zu vollenden und endlich die Stickoxyde aus-n.

Darstellung kleinerer Mengen von Phosphorsäure ist erfahren nicht nur das förderlichste, sondern auch das

Oxydation des Phosphors muss in jedem Falle zu führt werden; phosphorige Säure könnte bei weiterem fen in starker Hitze durch Bildung von Phosphorwasser- einen Verlust verursachen:



$$4\,PO^3H^3 = 3\,PO^4H^3 \cdot PH^3$$

liesslich wird die saure Flüssigkeit, sei sie mit oder om und Jod erhalten, in einer Retorte eingekocht, bis e rothen Dämpfe mehr liefert und endlich in offener am besten in einer Platinschale unter Umrühren con-

centrirt, bis die letzte Spur Salpetersäure, salpetriger Säure
Brom und Jod verschwunden ist, was durch Prüfung mit Indigol
und Silbernitrat erforscht werden muss. Ferner ist au
prüfen, ob das Präparat nicht noch phosphorige Säure e
Man ertheilt der verdünnten Phosphorsäure zu diesem Z
durch einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung eine sc
rothe Färbung, welche sich in reiner Säure unveränder
aber durch phosphorige Säure, zumal in der Wärme,
aufgehoben wird. Ebenso erzeugt letztere in Mercuro
lösung einen schwärzlichen Niederschlag, reine Phospho
einen gelblichen. Aus Silbernitratlösung wird durch pho
rige Säure metallisches Silber in dunkelbraunen Flocke
fällt, besonders wenn die Flüssigkeit nahezu mit Amm
neutralisirt und erwärmt wird.

Ist noch phosphorige Säure vorhanden, so mus
durch Erwärmen mit Salpetersäure in Phosphorsäure
geführt werden; wenn auch der phosphorigen Säure k
wegs die ihr früher zugeschriebenen giftigen Wirkunge
kommen, so ist sie doch ihres abweichenden chemischen
haltens wegen als eine durchaus unzulässige Verunreinigu
Phosphorsäure zu erachten.

Man verdünnt weiterhin eine Probe der Säure mit
Wasser, erwärmt sie und leitet bis zum Erkalten Sch
wasserstoff durch, worauf man die vollständig mit diesem
gesättigte Flüssigkeit stehen lässt. Sie kann erst dann als
frei gelten, wenn sich auch nach einigen Tagen keine
Flocken von Schwefelarsen zeigen. Wenn dieses jedoch
fast immer, der Fall ist, so muss die ganze Menge der
phorsäure auf diese Art von Arsen befreit werden.

Hierauf wird die klar filtrirte Säure auf das spec.
von 1,120 gebracht, welches 20 pC an Säure PO^4H^3 ents

Zusammensetzung der wasserfreien Orthophosphorsä

P	31	31,63	oder	P^2O^5	142
4 O	64	65,30		3 OH^2	54
3 H	3	3,07			
PO^4H^3	98	100,00		2 PO^4H^3	196

Eigenschaften. Eine Flüssigkeit von dieser Zusa
setzung, erhalten durch Abdampfen der verdünnten offici
Phosphorsäure im Wasserbade und zuletzt bei einer hö
Temperatur, welche jedoch 140° nicht überschreiten da
dickflüssig und zeigt bei 15° ein sp. Gew. von 1,88; im W
bade allein erreicht man nur ein sp. G. von 1,824.

Entwässerte Phosphorsäure erstarrt bisweilen, in der Kälte über Schwefelsäure hingestellt, zu harten Krystallen von der oben angegebenen Zusammensetzung, welche bei 41° schmelzen, doch genügt die geringste Menge Wasser, um sie bei niedrigerer Temperatur zu verflüssigen.

Die Phosphorsäure schmeckt und reagirt sehr stark sauer, ist geruchlos und auch nach genauer Sättigung mit Ammoniak farblos. In dieser letzten Flüssigkeit, nicht in der freien Säure, erzeugt Silbernitrat einen gelben Niederschlag PO^4Ag^3, welcher in Ammoniak, in Salpetersäure und Phosphorsäure sehr leicht löslich ist.

Kocht man die verdünnte officinelle Säure, so geht mit den Wasserdämpfen keine Phosphorsäure weg. Hat die Flüssigkeit die Zusammensetzung PO^4H^3 erreicht, so verliert sie erst bei ungefähr 200° noch mehr Wasser und geht in Pyrophosphorsäure über, welcher sich allmählich Metaphosphorsäure beimischt. Wird die Hitze noch mehr gesteigert, so bleibt letztere rein zurück und verdampft endlich in der Rothglühhitze unverändert.

Wird gepulverter Phosphor mit officineller Phosphorsäure gerieben, so zeigt sie sehr bald einen Gehalt an phosphoriger Säure.

Im Wasserbade bis zu $1{,}824$ spec. Gew. concentrirte Säure zeigt manche Wirkungen der Schwefelsäure von gleichem specifischen Gewicht. Wie diese verwandelt sie das Papier in Pergamentpapier, jedoch ohne es bei längerer Berührung zu verkohlen; dieses geschieht erst in der Wärme.

Lässt man Papier oder Baumwolle in der kalten concentrirten Phosphorsäure aufquellen, wascht aus und bestreut die gallertige Masse mit Jod, so nimmt sie dieselbe blaue Farbe an, wie bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure.

Prüfung. Obschon die wässerige Phosphorsäure nicht destillirbar ist, lassen sich doch geringe Mengen derselben in offener Platinschale bei Glühhitze zuletzt doch verflüchtigen. Hierbei würden erhebliche Mengen feuerbeständiger Verunreinigungen zum Vorschein kommen, übrigens auch schon Niederschläge geben, wenn die Säure mit Ammoniak neutralisirt wird. Auf Arsen prüft man in der bei Salzsäure (p. 510) erwähnten Art vermittelst Stanniol oder Silberpapier, mit Schwefelwasserstoff auf die andern aus saurer Lösung fällbaren Metalle und auf Arsen zugleich. Niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes, phosphorige und arsenige Säure würden Kaliumpermanganat entfärben, Salpetersäure ist vermittelst Indigolösung zu finden. Um auf dieselbe, so wie die niedrigern Oxydationsstufen des Stickstoffes schärfer

zu prüfen, vermischt man die Phosphorsäure mit gleich concentrirter Schwefelsäure und lässt nach Abkühlung bis 40° — 50° eine kalte gesättigte Auflösung von Eisenv möglichst langsam an die Oberfläche des Säuregemisches flie War die Phosphorsäure rein, so entsteht nicht die für Salp säure und die andern Oxyde des Stickstoffes (N^2O a nommen) bezeichnende braune oder braunrothe Zone. Sch lich ist die Phosphorsäure auch auf Ammoniak, Schwefels Salzsäure zu prüfen.

Wenn dieselbe rein befunden worden ist, so ergibt die Richtigkeit ihres Gehaltes aus dem specifischen Gewi Durch Titriren mit Normal-Alkalilösung kann die Gehaltsbe mung nicht ausgeführt werden; die Farbenübergänge beim tigen einer mit Lakmus roth gefärbten Phosphorsäure sind scharf; zuerst bildet sich das sauer reagirende Salz PO^4H hierauf PO^4HNa^2 und endlich PO^4Na^3 entstehen, welche alkalisch reagiren.

§ 198. METAPHOSPHORSÄURE. — ACIDUM PHOSPHORIC GLACIALE.

Die gebrannten Knochen z. B. des Rindes bestehen d schnittlich nahezu aus 86 pC Calciumphosphat, 6 Calcium bonat, 5 Fluorcalcium und 3 Magnesiumphosphat, so dass früher häufig auf Phosphorsäure verarbeitet wurden. Man vert dieselben zu diesem Ende und kocht sie mit verdün Schwefelsäure, wodurch Gyps und eine Auflösung von P phorsäure und saurem Calciumphosphat entstehen.

Letzteres kann selbst durch überschüssige Schwefels nicht zersetzt werden und auch Gyps bleibt reichlich in Lös Wird diese so weit abgedampft, dass sie nur noch doppel viel wiegt wie die in Arbeit genommenen Knochen, so kry lisiren feine Nadeln von Calciumsulfat (Gyps) heraus, we getrennt werden. Das mit dem doppelten Gewichte Wa verdünnte Filtrat wird nun mit Ammoniak neutralisirt, wo Calciumphosphat $P^2O^8Ca^3$ nebst Magnesium-Ammonium-Pl phat PO^4MgNH^4 und etwas Fluorcalcium niederfallen.

Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und das trock Ammoniumphosphat endlich in einer Platinschale geglüht, die ruhig fliessende Masse nicht mehr Ammoniak, noch Schwe säure entwickelt. Sie wird dann auf Kupferblech oder polirte Marmorplatte in Tropfen oder schmale Streifen aus gossen, welche sich nach kurzem fest genug zeigen, um in

sch ssenem Glase aufgehoben werden zu können. Dieses sar spröde Präparat ist das Acidum phosphoricum glaciale äl rn Pharmacie.

D Phosphorsäure nimmt besonders dann jene feste Form we he durch die Bezeichnung glaciale ausgedrückt wird, n e Calciumphosphat oder Natriumphosphat enthält. Reine tap sphorsäure, durch gelindes Glühen der vermittelst Salers re dargestellten Orthophosphorsäure bildet nur einen der Wärme sehr beweglichen, in der Kälte zäh flüssigen up nd nicht eine feste glasartige Masse. Das im Handel kom nende Acidum phosphoricum glaciale enthält demgemäss h wöhnlich erhebliche Mengen von Phosphaten. Dieses ein Präparat wird in der Praxis durch die Vorschrift erzt, ass statt 1 Th. Acidum phosphoricum glaciale 5 Th. ci er Phosphorsäure genommen und auf 1 Th. eingedampft, B. llenmassen zugesetzt werden soll.

Zsammensetzung der reinen Metaphosphorsäure.

P	31	38,75		P^2O^5	142	88,75
3 O	48	60,00	oder	OH^2	18	11,25
H	1	1,25				
PO^3H	80	100,00		2 PO^3H	160	100,00

Egenschaften. Metaphosphorsäure zerfliesst an der Luft d sst sich in offener Platinschale stärker geglüht in einer Mengen verflüchtigen. Die feste (unreine) Metaosp rsäure bildet ein amorphes durchsichtiges Glas, in ang form bisweilen unrichtig als krystallisirte Phosphorure bezeichnet. Metaphosphorsäure gibt mit Weingeist id t Wasser stark saure Lösungen. Die frische wässege ösung erzeugt weisse Niederschläge in Eiweiss, Silrnitt, Baryumnitrat, Chlorbaryum, Chlorstrontium, welche Ue erschusse von Metaphosphorsäure löslich sind, während rch eie Orthophosphorsäure keines der genannten Reagenn g ällt wird. Auch durch Pyrophosphorsäure wird Silbersung weiss gefällt, nicht aber Eiweiss, die Baryumsalze und hlors ontium.

B längerer Aufbewahrung geht die Metaphosphorsäuresung n Orthophosphorsäure über, sehr rasch beim Kochen, eson rs bei Gegenwart von Mineralsäuren, ohne dass erst yrop sphorsäure gebildet würde.

Prüfung. Nachdem durch die oben angeführten Reagenen f gestellt ist, dass Metaphosphorsäure vorliegt, wird ihre

wässerige Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Zusatz n etwas Schwefelsäure in Orthophosphorsäure übergeführt und e bei dieser (p. 535) vorgeschrieben, weiter geprüft. Eine Probe r Auflösung wird durch Kochen, nöthigenfalls mit einer gerin n Menge Salpetersäure, die man nachher völlig verjagt, in Or - phosphorsäure übergeführt und mit Ammoniak genau neut i- sirt, wodurch Phosphate von Calcium, Magnesium, Alumin n gefällt würden. Aus dem Filtrate schlägt man die Phosp - säure mit Bleizuckerlösung nieder, befreit das Filtrat d h Schwefelwasserstoff von Blei, filtrirt wieder, dampft ein d glüht. Der Rückstand wird sich gewöhnlich als Natriumca - nat oder Kaliumcarbonat erweisen, wenn käufliches Aci n phosphoricum glaciale geprüft wird.

Geschichte. BOYLE erkannte 1681, dass das Product r Verbrennung des Phosphors sauer schmeckt, STAHL nahm d n Salzsäure, andere Schwefelsäure an. MARGGRAF stellte 1 3 fest, dass der Phosphor bei der Verbrennung an Gewicht - nimmt; GAHN und SCHEELE entdeckten beide um die gle e Zeit (1769—1771), dass die Knochen grösstentheils aus Calc - phosphat bestehen und letzterer zeigte auch, dass der Phos r mit Salpetersäure Phosphorsäure liefere. LAVOISIER befest e diese Thatsachen und lehrte 1777, dass die bei freiwill r langsamer Oxydation des Phosphors an der Luft entsteh e Säure verschieden sei von der Phosphorsäure. Diese letz e findet seit 1796 medicinische Anwendung.

BERZELIUS und ENGELHART beobachteten 1826 insc n schon die Eigenthümlichkeit der Metaphosphorsäure, als e wahrnahmen, dass sie frische Auflösung der geglühten P - phorsäure in Eiweisslösung einen Niederschlag erzeugt. CL K hob 1828 hervor, dass geglühtes Natriumphosphat ein wei s Silbersalz gibt (siehe Natriumpyrophosphat) und bezeich e die betreffende Säure als *Pyrophosphorsäure.* Die gena e Einsicht in die Verschiedenheit der drei oben erwähnten P - phorsäuren ist GRAHAM (1833) zu verdanken.

§ 199.

ARSENIGSÄURE-ANHYDRID. — ACIDUM ARSENOSUM

Vorkommen. Arsenigsäure-Anhydrid findet sich da d dort, doch immer in geringer Menge, mit andern Arsenver - dungen, aus denen es wohl entstanden ist. Es bildet entwe r reguläre Krystalle, den *Arsenit*, Arsenolith, oder die n r

nige oder faserige *Arsenikblüthe*, welche im rhombi-
ystem krystallisirt. Diese Mineralien kommen z. B. am
n Erzgebirge, bei Markirch im Elsass vor. In grösseren
auftretende Arsenerze sind der *Arsenkies* Fe As S
inzcobalt Co As S.

senigsäure-Anhydrid kommt in vielen Mineralwässern
eist weniger als 1 mg im Liter betragend. Einige der
lwasser von Bourboule in der Auvergne enthalten im
mg Arsen in Form von Natriumarsenat. In den Ab-
lerartiger Quellen häufen sich Arsenverbindungen bis-
n nicht ganz unerheblicher Menge an.

rstellung. Bei den Hüttenprocessen, welchen arsen-
Erze meist zu anderweitigen metallurgischen Zwecken
rfen werden, oxydirt sich das Arsen zu Arsenigsäure-
d und setzt sich in reichlicher Menge begleitet von
en (Arsensäuresalzen), und fremdartigen Stoffen staub-
in den Canälen an, welche von den Röstgasen durch-
erden. Dieser bis 75 pC Anhydrid enthaltende Flugstaub,
man auch wohl sonst nicht verwendbare arsenhaltige
eigibt, wird auf dem Herde eines Flammenofens der
tion unterworfen; das Anhydrid verdichtet sich in den
o m langen Abzugscanälen in kleinen Krystallen als
Arsenikmehl oder Giftmehl.

Theil der Waare wird als amorphes *Arsenglas* ver-
welches man durch Sublimation des Mehles aus eigen-
ien, übereinandergestülpten gusseisernen Kesseln gewinnt.
ser Arbeit muss zuletzt die Temperatur bis zum Zu-
sinken des Anhydrids getrieben werden. Wenn die-
reich an Graphit sind, so mischt sich dem Arsenglase
twas reducirtes Arsen bei und färbt es graulich.

Gewinnung von Arsenigsäure-Anhydrid ist in Deutschland
ige Hütten beschränkt, hauptsächlich auf diejenigen von
g und die schlesischen in Reichenstein und erreicht ungefähr
kg jährlich. Zur Versendung dienen verlöthete eiserne
r mit hölzerner Umhüllung. — Weit mehr liefert England.
r Verhütung von Unglücksfällen empfiehlt es sich, das
säure-Anhydrid, welches z. B. zur Vertilgung schädlicher
dienen soll, mit 1 pC Eisenvitriol und 1 pC Ferrocyanka-
mischt abzugeben.

sammensetzung:		
As	150	75,76
O	48	24,24
O3	198	100,00

Berechnete Dampfdichte		
1 Vol. As		10,400
3 „ O		3,315
2 Vol. As^2O^3		13,715
1 „ „		6,857

Die Dampfdichte ergibt sich aber, auf Luft bezog, 1 Vol. $As^2 O^3$ zu 13,7, so dass also die Formel des Anh von diesem Standpuncte aus $As^4 O^6$ zu schreiben wäre.

§ 200.

Eigenschaften. Die durchsichtigen glashellen Stüc Arsenigsäure-Anhydrids, von 3,738 sp. Gew., werden ba aussen nach innen zu fortschreitend trübe porzellanart an der Oberfläche mehlig, ohne sich jedoch, selbst b croscopischer Betrachtung, deutlich krystallisirt zu erwe

Im Innern der porzellanartigen Stücke erhalten sic lange vollkommen klare Kerne; in beiden Formen i Anhydrid hart und spröde, von grossmuscheligem Bruche leicht zu pulverisiren.

Das krystallisirte Anhydrid bildet gewöhnlich Tet Dodecaëder und Octaëder des regulären Systems von 3 Gew., welche unter dem Microscop oder mit Hülfe der leicht kenntlich sind. Das Arsenigsäure-Anhydrid ist aber a Stande, in Formen des rhombischen Systems aufzutreten, in der Natur und in Röstöfen vorkommen und auch ent wenn man das Anhydrid bis zur Sättigung in heisse I von Arsensäure oder in Kalilauge einträgt und dieselbe la erkalten lässt.

Wird das Anhydrid im offenen Rohr rasch erhitzt, ginnt die Verdampfung desselben bei ungefähr 218° und zeitig tritt auch an der Oberfläche Schmelzung ein, ab Verdampfung geht alsbald so rasch vor sich, dass nicht sere Mengen Arsenigsäure-Anhydrid zur Schmelzung gel Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre, so schmi Theil und bleibt beim Erkalten als glasartige Masse z während ein anderer Theil sublimirt und sich an kälteren ebenso anlegt und in etwas grösserer Entfernung me mehr Krystalle auftreten. Bei lange dauernder Erhitzun langsamer Abkühlung erhält man sowohl rhombische als reguläre Krystalle. Erhitzt man ein kleines zugeschmo Röhrchen mit etwas Arsenigsäure-Anhydrid im Sandbade bedeckt von Sand, so findet man bei rascher Abkühlun geschmolzene Masse, welche beim Erkalten unter Kr rissig wird. An den Kreuzungspuncten dieser Risse be man dann bald Anfänge von Krystallisation. Immerhin sc das Arsenigsäure-Anhydrid nicht zu einer leicht beweg Flüssigkeit, sondern nur zu einer zähen, blasigen Masse, oft etwas bräunlich aussieht.

/on kaltem Wasser wird das Arsenigsäure-Anhydrid wenig
zt und bildet daher nur äusserst langsam gesättigte Lö-
n. In krystallisirter Form, namentlich in grösseren Kry-
ı, wird es langsamer angegriffen, als in der glasartigen
porzellanartigen; bringt man Proben der ersteren und
en auf den Dialysator, so findet sich jedoch das krystal-
Anhydrid nicht später im Diffusat vor, als das porzellan-
.

.rsenigsäure-Anhydrid löst sich in 15 Th. kochenden
rs langsam auf; schliesst man es mit 10 Th. Wasser in
Röhre ein und erhitzt einige Stunden auf 170 °, so findet
alls fast vollständige Auflösung statt. Aus der erkalten-
lüssigkeit schiessen immer Krystalle des regulären Systems
emals amorphes Anhydrid, mag man dieses oder die kry-
rte Form zur Auflösung verwenden.

Venn man amorphes oder krystallisirtes Arsenigsäure-
lrid mit einer zur Auflösung bei weitem nicht hinreichen-
lenge Wasser tagelang im Wasserbade erwärmt und der
en Auflösung viele Monate Zeit zur Krystallisation ge-
die Lösung schliesslich bei 17 ° unter öfterem Schütteln
nlang stehen lässt, so findet sich, dass sie in 54 Th. 1 Th.
lrid enthält; ähnliche Resultate erhält man nach sehr lan-
Zusammenstehen des Anhydrids mit Wasser bei 17 °.
e Zahlen, welche für die Löslichkeit desselben bei ab-
endem Verfahren in der Regel gefunden werden, sind
zuführen auf die Unfähigkeit des kalten Wassers, volles
gsvermögen in kürzerer Zeit zu äussern und anderseits
ıe Bildung übersättigter Lösungen. Freilich liegt hierin
keine Erklärung des in dieser Hinsicht allerdings höchst
enden Verhaltens des Arsenigsäure-Anhydrids.

Beim Kochen der wässerigen Lösung verdampft kein An-
; es geht auf dem Dialysator ziemlich rasch durch das
mentpapier.

ı Weingeist ist das Arsenigsäure-Anhydrid weniger lös-
ls in Wasser; es scheinen auch dieser Flüssigkeit gegen-
Unterschiede zwischen dem amorphen und dem krystalli-
Anhydrid vorhanden zu sein. Aus kochend gesättigter
g des Anhydrids in dieser oder jener Form bilden sich
Kälte Krystalle des regulären Systems.

Theile entwässertes Glycerin vermögen bei der Tem-
ır des Wasserbades langsam 5 Th. Arsenigsäure-An-
l aufzunehmen; im Sandbade erhält man sogar eine klare
g bei gleichen Theilen Glycerin und Anhydrid. An der
stehend, zieht dieselbe Wasser an und in gleichem Masse
et sich amorphes Arsenigsäure-Anhydrid aus; reichlicher

Die Dampfdichte ergibt sich aber, auf Luft bezog , 1 Vol. As^2O^3 zu 13,7, so dass also die Formel des Anh von diesem Standpuncte aus As^4O^6 zu schreiben wäre.

§ 200.

Eigenschaften. Die durchsichtigen glashellen Stüc Arsenigsäure-Anhydrids, von 3,738 sp. Gew., werden ba aussen nach innen zu fortschreitend trübe porzellanart an der Oberfläche mehlig, ohne sich jedoch, selbst b croscopischer Betrachtung, deutlich krystallisirt zu erwe

Im Innern der porzellanartigen Stücke erhalten sic lange vollkommen klare Kerne; in beiden Formen i Anhydrid hart und spröde, von grossmuscheligem Bruche leicht zu pulverisiren.

Das krystallisirte Anhydrid bildet gewöhnlich Tet Dodecaëder und Octaëder des regulären Systems von 3 Gew., welche unter dem Microscop oder mit Hülfe der leicht kenntlich sind. Das Arsenigsäure-Anhydrid ist aber a Stande, in Formen des rhombischen Systems aufzutreten, in der Natur und in Röstöfen vorkommen und auch ent wenn man das Anhydrid bis zur Sättigung in heisse I von Arsensäure oder in Kalilauge einträgt und dieselbe la erkalten lässt.

Wird das Anhydrid im offenen Rohr rasch erhitzt, ginnt die Verdampfung desselben bei ungefähr 218° und zeitig tritt auch an der Oberfläche Schmelzung ein, ab Verdampfung geht alsbald so rasch vor sich, dass nicht sere Mengen Arsenigsäure-Anhydrid zur Schmelzung gel Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre, so schmil Theil und bleibt beim Erkalten als glasartige Masse z während ein anderer Theil sublimirt und sich an kälteren ebenso anlegt und in etwas grösserer Entfernung mel mehr Krystalle auftreten. Bei lange dauernder Erhitzun langsamer Abkühlung erhält man sowohl rhombische al reguläre Krystalle. Erhitzt man ein kleines zugeschmo Röhrchen mit etwas Arsenigsäure-Anhydrid im Sandbade, bedeckt von Sand, so findet man bei rascher Abkühlun geschmolzene Masse, welche beim Erkalten unter K rissig wird. An den Kreuzungspuncten dieser Risse be man dann bald Anfänge von Krystallisation. Immerhin sc das Arsenigsäure-Anhydrid nicht zu einer leicht beweg Flüssigkeit, sondern nur zu einer zähen, blasigen Masse, oft etwas bräunlich aussieht.

Von kaltem Wasser wird das Arsenigsäure-Anhydrid wenig
zt und bildet daher nur äusserst langsam gesättigte Lö-
n. In krystallisirter Form, namentlich in grösseren Kry-
, wird es langsamer angegriffen, als in der glasartigen
porzellanartigen; bringt man Proben der ersteren und
en auf den Dialysator, so findet sich jedoch das krystal-
Anhydrid nicht später im Diffusat vor, als das porzellan-
.

rsenigsäure-Anhydrid löst sich in 15 Th. kochenden
rs langsam auf; schliesst man es mit 10 Th. Wasser in
Röhre ein und erhitzt einige Stunden auf 170°, so findet
alls fast vollständige Auflösung statt. Aus der erkalten-
lüssigkeit schiessen immer Krystalle des regulären Systems
emals amorphes Anhydrid, mag man dieses oder die kry-
rte Form zur Auflösung verwenden.

Venn man amorphes oder krystallisirtes Arsenigsäure-
rid mit einer zur Auflösung bei weitem nicht hinreichen-
lenge Wasser tagelang im Wasserbade erwärmt und der
en Auflösung viele Monate Zeit zur Krystallisation ge-
die Lösung schliesslich bei 17° unter öfterem Schütteln
nlang stehen lässt, so findet sich, dass sie in 54 Th. 1 Th.
rid enthält; ähnliche Resultate erhält man nach sehr lan-
Zusammenstehen des Anhydrids mit Wasser bei 17°.
e Zahlen, welche für die Löslichkeit desselben bei ab-
endem Verfahren in der Regel gefunden werden, sind
zuführen auf die Unfähigkeit des kalten Wassers, volles
gsvermögen in kürzerer Zeit zu äussern und anderseits
ie Bildung übersättigter Lösungen. Freilich liegt hierin
keine Erklärung des in dieser Hinsicht allerdings höchst
enden Verhaltens des Arsenigsäure-Anhydrids.

eim Kochen der wässerigen Lösung verdampft kein An-
; es geht auf dem Dialysator ziemlich rasch durch das
mentpapier.

n Weingeist ist das Arsenigsäure-Anhydrid weniger lös-
ls in Wasser; es scheinen auch dieser Flüssigkeit gegen-
Unterschiede zwischen dem amorphen und dem krystalli-
Anhydrid vorhanden zu sein. Aus kochend gesättigter
g des Anhydrids in dieser oder jener Form bilden sich
Kälte Krystalle des regulären Systems.

Theile entwässertes Glycerin vermögen bei der Tem-
r des Wasserbades langsam 5 Th. Arsenigsäure-An-
aufzunehmen; im Sandbade erhält man sogar eine klare
g bei gleichen Theilen Glycerin und Anhydrid. An der
tehend, zieht dieselbe Wasser an und in gleichem Masse
et sich amorphes Arsenigsäure-Anhydrid aus; reichlicher

beim Verdünnen mit Wasser. In der klar abgegossen sigkeit bilden sich in offenen Gefässen allmählich Krys regulären Systems.

Auch heisse concentrirte Schwefelsäure ist im Sta Arsenigsäure-Anhydrid aufzulösen; beim raschen krystallisiren rhombische Formen heraus. Bei länge wirkung in höherer Temperatur entstehen Krystalle Zusammensetzung $S^2 O^8 (As O)^3 H$, worin As O als Rad halten ist, welches sich freilich nicht isoliren lässt, al in dem Arsen-Brechweinstein (siehe bei Brechweinstein angenommen werden muss.

Aus concentrirter Salzsäure, worin Arsenigsäure-A sich in der Wärme sehr leicht löst, krystallisirt es in d in Formen des regulären Systems heraus. Auch in Ammoniak ist dasselbe reichlich löslich.

§ 201.

Die wässerige Auflösung schmeckt widerlich und tend, doch nicht sehr stark schrumpfend und röthet papier deutlich. Aus derselben wird Arsen in der durch metallisches Magnesium in braunen Flocken nieder gen, doch nicht vollständig; nur spurweise erfolgt d duction beim Kochen mit Zink oder Stanniol, gar nich Kupfer und Eisen. Versetzt man eine wässerige od geistige Auflösung des Arsenigsäure-Anhydrids mit S wasserstoffwasser, so färbt sie sich schön gelb, ohne S arsen abzuscheiden; man kann selbst aufkochen und mi säure ansäuern, ohne dass eine Fällung eintritt. Diese wenn man die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sätti Sulfür sieht dann auffallend gelbröthlich aus, doch kl entfärbt sich die Flüssigkeit in geschlossener Flasche in frist noch nicht. Auf Zusatz von Mineralsäuren, auc Abdampfen der Flüssigkeit fällt sehr bald alles $As^2 S^3$

Silbernitrat bewirkt in wässeriger arseniger Säure geringe weisse Trübung, alkalisches Kupfertartrat (p. 2 beim Erwärmen Abscheidung von $Cu^2 O$.

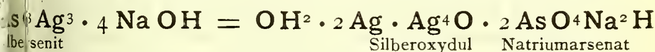
Löst man in heiss gesättigter, dann abgekühlter un Zeit gestandener wässeriger Auflösung von Arsenigsä hydrid Jodkalium oder Bromkalium in reichlicher Menge scheidet sich ein schwerer amorpher Niederschlag (As^2 (vielleicht $As O^3 H^3$?) ab. Andere sehr leicht lösliche Sa z. B. Kaliumacetat, Natriumnitrat, Chlornatrium wirken n

is Kalkwasser, nicht aus Strontian und Baryt, wird durch ge Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid ein amorpher chlag gefällt, der in viel Chlorammonium löslich ist; ist der in Magnesiumsulfat durch arsenige Säure bei vart von Ammoniak entstandene amorphe Niederschlag rammonium in gelinder Wärme leicht löslich.

er entsprechende, durch Arsensäure hervorgerufene isirte Niederschlag $As O^4 Mg N H^4 + 6 O H^2$ dagegen wird lorammoniumlösung nicht aufgenommen. Bei häufigem ln mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat gibt die Arurelösung in einigen Tagen alles Arsen ab.

is den anfangs klaren Mischungen von Arsenigsäureid und Kaliumdichromat oder neutralem Chromat setzen ld grüne Niederschläge von kaliumhaltigem Chromarsenat hromsäure selbst wird durch wässserige arsenige Säure mem Oxyd $Cr O^2$ reducirt, das in Lösung bleibt; durch iak wird daraus grünes Hydroxyd gefällt (vergl. Chromnhydrid).

e mit Ammoniak genau neutralisirte wässerige Auflösung senigsäure-Anhydrids gibt mit Silbernitrat einen gelben chlag von Arsenit $As O^3 Ag^3$, welcher in Ammoniak, iaksalzen und in Salpetersäure leicht löslich ist. Wird ederschlag mit ätzenden Alkalien gekocht, so schwärzt , was bei Silberarsenat $As O^4 Ag^3$ nicht der Fall ist:



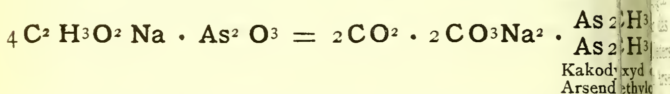
ersetzt man wässerige Arsenigsäurelösung mit Aetznatron öst man das Anhydrid in Aetzlauge oder in alkalischen iaten auf, so wirkt $As^2 O^3$ als kräftiges Reductionsmittel le Substanzen ein und geht in Arsensäure über. Durch vird dagegen aus erwärmter alkalischer Arsenigsäure- Arsen und Arsenwasserstoff entwickelt; Zinn vermag ir langsam Arsen auszufällen.

e mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Arsenigsung wird durch Zink und Zinn reducirt; es scheiden raune Flocken von Arsen ab und gleichzeitig entsteht vasserstoff; blankes Kupfer überzieht sich mit einer weissen grauen Haut von Arsenkupfer $Cu^5 As^2$. Aus der mit versetzten Lösung des Arsensäure-Anhydrids wird dasdurch Schwefelwasserstoff vollständig, besonders in der e, als Schwefelarsen $As^2 S^3$ ausgeschieden.

ihrt man Arsenigsäure-Anhydrid oder auch Arsensäure äussern Theile einer dunkeln Gasflamme ein, so leuchtet it grau-violettem Scheine, nicht unähnlich der durch

Kaliumverbindungen hervorgerufenen Flammenfärbu[...]. trachtet man die Arsenflamme durch blaues Glas, so [...] sie weiss, die des Kaliums schön violett. In offener [...] erhitzt, sublimirt das Arsenigsäure-Anhydrid und le[...] geringer Entfernung in glänzenden Tetraëdern und [...] an. Glüht man es mit Kohle oder organischen St[...] sublimirt Arsen und gleichzeitig macht sich ein an K[...] erinnernder Geruch bemerklich, welcher dem verda[...] Anhydrid selbst abgeht.

Wenn 3 Theile entwässertes, geschmolzenes Kal[...] oder Natriumacetat mit 2 Th. Arsenigsäure-Anhydri[...] werden, so tritt der äusserst unangenehme Geruch d[...] dyloxyds (Alkarsins) auf:



$$4\,C^2H^3O^2Na \cdot As^2O^3 = 2\,CO^2 \cdot 2\,CO^3Na^2 \cdot \begin{matrix} As\,2\ldots \\ As\,2\ldots \end{matrix}$$

Kakod[...] Arsend[...]

Der Dampf dieser bei — 25° krystallistrenden, [...] siedenden Verbindung erregt Uebelkeit, ohne eigentlic[...] stens bei kleinern Mengen, bedeutende Giftwirkungen z[...] Bei obiger Reaction wird auch etwas Arsen abgeschi[...] dem Kakodyldampfe mengen sich ausserdem noch z[...] Nebenproducte bei.

Die Auflösungen der Arsenigsäure-Anhydrids in Was[...] durch rasche Krystallisation oder allmähliche Verdunstu[...] nur wieder das Anhydrid; eine wirkliche arsenige Säure ist [...] stellbar. Die wenigen bis jetzt krystallisirt dargestellten [...] säuresalze, Arsenite, lassen sich der Mehrzahl nach n[...] eine hypothetische Säure As $(OH)^3$ zurückführen, son[...] Anhydrosäuren, welche man von dieser Formel ableit[...] Von der erwähnten Säure (1) stammen ab:

(2) durch Austritt eines Molecüls Wasser aus z[...] vereinigenden Molecülen der eben genannten Säure [...] Anhydrosäure $As^2O^5H^4$,

(3) durch weitere Abspaltung von Wasser die [...] $As^2O^4H^2 = AsO^2H$ Metaarsenigsäure.

Aus der Zusammenlagerung von 2 Mol. der unte[...] nannten Säure und Wasserabgabe geht hervor

(4) die Säure $As^4O^9H^6$.

Folgende bis jetzt in *krystallisirter* Form dar[...] Salze entsprechen diesen nicht für sich bestehenden [...] der zuerst genannten die Verbindung AsO^3K^2H, auc[...] das allerdings nur in microscopischen federigen Büs[...]

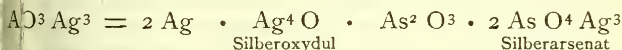
nde Silbersalz $As O^3 Ag^3$. Die Säure (2) bildet die kry-
:en Salze $As^2 O^5 (NH^4)^4$ und $As^2 O^5 K^4$; zu der Säure
ren die Verbindungen $As O^2 NH^4$ und $As^2 O^4 KH + OH^2$.
:r Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid in Kalilauge,
isirt nach Zusatz von Weingeist ein Salz heraus, das
lie Formel $As^2 O^5 K H^3$ ausgedrückt werden, aber auch
-es Salz der Säuren (3) und (1) aufgefasst werden kann:
$+ As (OH)^3$.

n der Säure (4) ist das Salz $As^4 O^9 K^2 H^4$ abzuleiten.

n der zuerst genannten Säure $As (OH)^3$ selbst sind
amorphe Salze bekannt, wie z. B. das Silbersalz
.g² H (das weisse amorphe Silbersalz $As^4 O^9 Ag^6$, welches
sseriger arseniger Säure durch Silbernitrat gefällt wird,
hingegen zu der Säure 4). Amorphe Salze der Säure 1
rner das SCHEELE'sche Grün $As O^3 Cu H$ und die ihm
n Niederschläge $(As^2 O)^2 Cu^3$ und $(As O^3)^2 Cu H^4$. Auch
gen Arsenigsäuren bilden amorphe Salze; keine liefert
rium eine krystallisirende Verbindung.

senite, welche man mit Chlorammonium mischt und
erwandeln sich in Chlorüre und verlieren alles Arsenig-
nhydrid.

rch Oxydation des Arsenigsäure-Anhydrids erhält man
äure $As O^4 H^3$ und durch Glühen mancher Arsenigsäure-
rsenate, z. B.



$$As O^3 Ag^3 = 2 Ag \cdot \underset{\text{Silberoxydul}}{Ag^4 O} \cdot As^2 O^3 \cdot \underset{\text{Silberarsenat}}{2 As O^4 Ag^3}$$

hon beim Kochen der ammoniakalischen Auflösung
erarsenites scheidet sich Silber aus. In andern Fällen
sen frei, so wenn man Arsenigsäure-Anhydrid mit viel
auge zur Trockne verdampft und etwas stärker erhitzt:



$$5 As^2 O^3 \cdot 18 Na OH = 9 O H^2 \cdot 6 (As O^4 Na^3) \cdot 4 As$$

enso beim Glühen von Kaliumarsenit:



$$\underset{\text{Kaliumarsenit}}{As O^3 K^2 H} = 2 O H^2 \cdot K O H \cdot \underset{\text{Kaliumarsenat}}{3 As O^4 K^3} \cdot 2 As$$

sensäure wird dargestellt durch Kochen von 4 Theilen
säure-Anhydrid mit 12 Th. Salpetersäure von 1,25 spec.
velcher man zur Beschleunigung der Einwirkung 1 Th.
e von 1,20 spec. Gew. zusetzen kann. Aus der zum
eingedampften Flüssigkeit, die man nöthigenfalls durch
alpetersäure noch vollständig oxydirt, setzen sich in der
erfliessliche Krystalle der Arsensäure $2 As O^4 H^3 + OH^2$

ab. Bei 100° verlieren sie OH^2 und bei 180° nochm s O wodurch sie in krystallinische *Pyroarsensäure* $As^2 O^7$ 4 üb gehen, welche weiterhin bei 200° *Metaarsensäure* As^2 5 H 2 As O^3 H, bei noch höherer Temperatur das Anhydri As^2 liefert. Dieses zerfällt in der Glühhitze in Arsenigs ire- hydrid und Sauerstoff.

Das Anhydrid $As^2 O^5$ und die beiden zugehörig Py säuren gehen wie die entsprechenden Phosphorverbi un mit Wasser wieder in die gewöhnliche Säure As O^4 3 ü Diese kann durch schwefelige Säure leicht zu Arse gsäu Anhydrid oder unter diesen Umständen vermuthlich 1 a niger Säure reducirt werden:



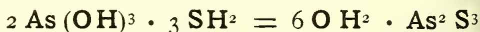
$$As\,O^4\,H^3 \cdot S\,O^3\,H^2 = S\,O^4\,H^2 \cdot As\,(O\,H)^3$$

Durch Schwefelwasserstoff wird Arsensäure ebenfa , a nur langsam reducirt, indem sich Schwefel abscheidet:



$$As\,O^4\,H^3 \cdot S\,H^2 = O\,H^2 \cdot S \cdot As\,(O\,H)^3$$

Wirkt ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff, w weiterhin Schwefelarsen gefällt:



$$2\,As\,(O\,H)^3 \cdot 3\,S\,H^2 = 6\,O\,H^2 \cdot As^2\,S^3$$

Prüfung. Das Arsenigsäure-Anhydrid soll sich ht vollkommen flüchtig erweisen, sondern das Sublimat m s a rein weiss und nicht von beigemengtem Arsen graul o von Schwefelarsen gelblich bis röthlich gefärbt sein. We der Giftigkeit des Arsens und des Anhydrids ist dieser ers in einem Glasröhrchen mit Vorsicht auszuführen.

Das Anhydrid muss sich ferner in kochendem Wa er, warmem Ammoniak, in heisser Lösung von Ammoniumc bon in Salzsäure und in Weiugeist vollkommen löslich zeig wobei jedoch zu beachten ist, dass diese Auflösungen r da in kürzerer Zeit erhalten werden können, wenn ein Ueb sch der Lösungsmittel einwirkt. Die Lösung des Anhy ids heisser concentrirter Schwefelsäure darf nicht dunkel efär sein, wie es bei Verunreinigung desselben mit org isch Stoffen der Fall sein würde.

Um auf Arsensäure zu prüfen, schüttelt man das sen säure-Anhydrid mit wenig Weingeist, worin die erster sch bei 17° sehr viel leichter löslich ist. Das klare Filt t ve dampft man zur Trockne und lässt es offen stehen. Ist Arse säure zugegen, so zerfliesst es bald und gibt mi etw mehr kaltem Wasser eine stark sauer reagirende Flü gke

e nach genauer Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz Silbernitrat rothbraunes Arsenat AsO^4Ag^3 fallen lässt. siumsulfat mit etwas Ammoniak ruft in der neutralen gkeit sehr bald den schon erwähnten krystallinischen schlag $AsO^4MgNH^4 + 6OH^2$ hervor.

eschichte. Der Name Arsenikon, zuerst allerdings wohl chwefelarsen bedeutend, stammt aus dem griechischen ıum, doch ist auch Arsenigsäure-Anhydrid seit den Zeiten abischen Chemiker des VIII. Jahrhunderts bekannt; man damals schon, dass das Kupfer dadurch weiss gefärbt n kann, was im XIII. Jahrhundert z. B. durch THOMAS QUINO für eine Verwandlung des letztern in Silber er- wurde. ALBERT DER GROSSE zeigte jedoch, dass sich rsen in der Hitze austreiben lasse. Derselbe schmolz Arsenigsäure-Anhydrid mit Seife und beobachtete dabei, icum fit metallinum". SCHRÖDER führte 1694 diese Re- n mit Kohle aus.

rsenigsäure-Anhydrid wurde unter dem Namen Arsenicum atum im XV. Jahrhundert in deutschen Apotheken ge-

CHEELE entdeckte 1775 die Arsensäure und den Arsen- stoff. HAHNEMANN bemühte sich 1786 um genauere eisung der arsenigen Säure, indem er als Reagentien asser, Schwefelwasserstoff und Kupfersalmiak empfahl. tzige Sicherheit in dieser Hinsicht wurde 1836 durch MARSH, angebahnt, indem er zu diesem Zwecke vasserstoff aus einem dünn ausgezogenen Röhrchen en liess und entzündete. BERZELIUS zeigte 1837, dass scheidung des Arsens besser durch Glühen des Rohres nt wird.

achdem LEWIS THOMPSON 1837 entdeckt hatte, dass auch on eine Wasserstoffverbindung von ähnlichem Verhalten , fand der Apotheker BISCHOFF in Zwickau 1840 in dem mhypochlorit ein sicheres Unterscheidungsmittel auf. Ander- bildeten 1844 FRESENIUS und BABO die Reduction der verbindungen vermittelst Cyankalium aus und endlich IDER in Wien 1851 das Verfahren, Arsen in Form von ir $AsCl^3$ abzuscheiden.

ie im XVII. Jahrhundert in Italien berüchtigte *Aqua fa* scheint wässerige Arsenigsäurelösung gewesen zu sein.

§ 202. BORSÄURE.

Vorkommen. Borsäure findet sich in sehr geringen Mengen, vermuthlich als Magnesiumsalz, im Meereswasser und in einzelnen Mineralquellen, z. B. in den Thermen von Wiesbaden, Aachen, Vichy, so wie in den Schwefelwassern von Bagnères-de-Luchon, Barèges und Cauterets in den mittlern Pyrenäen.

Beträchtlichere Mengen der Säure werden durch überhitzte Wasserdämpfe (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen) aus dem Erdinnern in Teiche (Lagoni) vulcanischer Gegenden geführt, besonders in den Marschen (Maremmen) Toscanas; dort wie auf den Liparischen Inseln und an andern vulcanischen Stellen findet sich auch etwas krystallisirte Borsäure $B(OH)_3$, das *Sassolin.* Aus den in der Tiefe vorhandenen Boraten, wahrscheinlich besonders aus Magnesiumborat, wird die Borsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, deren Ursprung auf Chlormagnesium zurückzuführen ist. Dieses Salz nämlich häuft sich vermuthlich stellenweise bedeutend an und wird in der hohen Temperatur des Erdinnern unter starkem Drucke zersetzt. An andern Stellen wirkt die Salzsäure auf Magnesiumborat und die Wasserdämpfe reissen die Borsäure mechanisch mit in die Höhe.

Diese Dampfströme oder Soffioni (wörtlich: Blasebälge) bestehen, vom Wasser abgesehen, vorwiegend aus Kohlensäure, schwefelsaurem Ammoniak, mit etwas Schwefelwasserstoff, Salmiak, Spuren von Kohlenwasserstoffen und enthalten im Grunde nur sehr geringe, ohne Zweifel stark wechselnde Mengen Borsäure. Auch in Californien gibt es ähnliche Soffioni.

In Form von Boraten kommt Borsäure nicht selten vor, z. B. als Tinkal, Boracit (Magnesiumborat mit Magnesiumchlorid), Boronatrocalcit (vgl. bei Borax § 225), Datolit (Calciumborat mit Calciumsilicat) und die viel verbreiteten Turmaline enthalten bis 12 pC Borsäure.

Darstellung. Die Borsäure wird gewonnen in dem öden Hügellande der toscanischen Provinz Grosseto, südöstlich von Livorno, zwischen Volterra, Pontedera und Massa marittima, in einem nur wenige Quadratmeilen grossen Bezirke, dessen Lagoni hauptsächlich von den kleinen Zuflüsschen der Elsa und Cecina gespeist werden. Mittelpunct dieser Industrie ist das Städtchen Castelnuovo, unweit Massa marittima, in dessen Nähe folgende den Grafen LARDEREL gehörige Lagoni liegen: Larderello oder Lagoni di Monte Cerboli, Val di Cecina, Serrazzano

Lagoni zolforei, Lagoni rossi oder Lustignano, Sasso, ...i della Pianacce oder Monte Rotondo, il Lago oder San ...igo und Collacchia.

...inem andern Eigenthümer gehören die Lagoni zolforei ...cchiano, unweit Monto Rotondo, und die Lagoni delle ...aje bei Travale im Thale des Sajo, einem Nebenflusse ...mbrone, werden von der Società Borica Travalese aus-...tet. Man ist seit 1854 zur Einsicht gekommen, dass sich ... ganzen Gegend fast überall Soffioni an geeigneter Stelle ...ren lassen.

...er aus zahlreichen Spalten und Löchern dem Erdinnern ...ömende Dampf der Soffioni hat eine Temperatur von 90 ...20° und wird durch Blechröhren in die Lagoni gelei-...elchen man aus Quellen und Bächen nöthigenfalls Was-...uführt. In der etwa 60 cm hohen Wassermasse ...hten sich die Dämpfe, so dass man erwarten sollte, ...slich eine concentrirte Lösung von Borsäure zu erhalten. ...s ist aber gar nicht der Fall, da bei dem gegenwärtigen ...ren höchstens Wasser mit 2 pC Borsäure in den Lagoni ...n wird und der weitaus grössere Theil derselben in die ...eht.

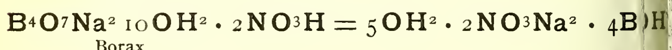
...ie Schwierigkeit liegt darin, dass die Dampfströme, welche ...goni durchstreichen, schon weit unter dem Siedepuncte ...assers sehr viel Borsäure wieder mit fortführen, so dass ... bei etwa 2 pC Säuregehalt ein Gleichgewichtszustand ...t wird. Die ungeheuren Mengen Wasser, welche zu ...gen sind, um die Säure zu gewinnen, müssen unter den ...sten Bedingungen zur Verdampfung gebracht werden, ...itern Verlust an Säure einzuschränken. Diesen Anfor-...en genügen flache Bleipfannen mit wellenförmigem ge-...i Boden, welcher durch natürliche oder künstlich erbohrte ...i geheizt wird. Indem die durch Absitzen geklärte ...g der Borsäure über diesen Boden langsam in dünner ...t weggeführt wird, verdampft viel Wasser bei niedriger ...ratur, so dass hier wenig Borsäure verloren geht. Die ...trirte Lauge gelangt schliesslich in hölzerne Krystallisir-...e und die Krystallmasse wird in Kammern ge-...et, welche ebenfalls durch Soffioni geheizt werden. Es ...t sich, dass durch dieses unvollkommene Verfahren nur ...hr unreine Borsäure gewonnen wird, da man die ganze ...llmasse ohne weiteres nur in Weidenkörben abtropfen ...nd dann trocknet, auch sogar die Mutterlaugen wieder ... Abdampfpfannen zurückgibt. In der That enthält die ...sche Borsäure 10 bis 25 pC Sulfate des Ammoniums,

Magnesiums, Natriums, Eisens und Calciums und noch Unreinigkeiten. Borsäure ist in heissem Wasser so viel löslich als in kaltem, dass es möglich wäre, ein viel r Product durch zweckmässigeres Krystallisationsverfahren zielen. Die Ausbeute aus den toscanischen Lagoni könı weiter getrieben werden, wenn mehr Begehr danach e Dasselbe gilt auch von den Liparischen Inseln; Vulcanc 4000 kg Borsäure.

Eine nicht unbedeutende Menge Borsäure wird seit Jahren auch gewonnen durch Zersetzung von Calciumbo Salzsäure. Ein derartiges, ungefähr 40 pC Borsäure entha Mineral findet sich bei Sussurlo an der asiatischen Kü Marmara-Meeres, unweit des Hafens Bendurma (Panderr).

Die rohe Borsäure dient zur Darstellung des Borax; Säure wird aus *Stassfurtit* $(B^8 O^{15} Mg^3)^2 + Mg Cl^2 +$ (Stassfurt gewonnen. Diese höchstens durch Wassergeha *Boracit* abweichende Verbindung zersetzt man durch Sal Ebenso auch den Boronatrocalcit (vgl. bei Borax § 225

Für den geringen pharmaceutischen Bedarf bereitet r Borsäure aus Borax. Man löst 10 Th. desselben in 30 Th. k dem Wasser, setzt 11 Th. reine Salpetersäure von 1,185 zu und setzt die Flüssigkeit an möglichst kühler Stell Krystallisiren:



$$\underset{\text{Borax}}{\mathbf{B^4O^7Na^2}}\ 10\,\mathbf{OH^2} \cdot 2\,\mathbf{NO^3H} = 5\,\mathbf{OH^2} \cdot 2\,\mathbf{NO^3Na^2} \cdot 4\,\mathbf{B}$$

Die ausgeschiedene Säure wird auf dem Filtrum mit ein kaltem Wasser abgewaschen und nochmals aus dem vierfach wichte kochenden Wassers umkrystallisirt. Man kann sich z setzung auch einer andern Säure bedienen, aber das N nitrat, das sich bei obigem Verfahren bildet, ist eines der licher löslichen Natriumsalze und durch Waschen und Umkr siren der Borsäure leicht zu beseitigen. Käme es auf g Reinheit der Säure an, so müsste sie aus Weingeist umkr sirt werden.

Zusammensetzung.

B	11		oder		
3 O	48		$B^2 O^3$	70	5
3 H	3		3 OH^2	54	4
B (O H)³	62		2 **B (OH)³**	124	1C

§ 203.

Eigenschaften. Die Borsäure bildet grosse weiche, dem
ischen System angehörige Krystallblätter oder Schuppen
,435 spec. Gew., welche sich bei 17° in 24 Th., bei 100°
Th. Wasser auflösen; eine nicht unerhebliche Menge Bor-
geht mit den Wasserdämpfen schon bei 60° fort. 1 Th.
säure wird von 6 Th. Weingeist von 0,834 spec. Gew. bei
elöst und schiesst aus heiss gesättigter Lösung leicht,
nur in kleinen Krystallen an.
Beim Eindampfen der weingeistigen Lösung verflüchtigt
noch mehr Säure, als mit den Wasserdämpfen. Glycerin
in der Wärme sehr viel Borsäure auf, so dass es beim
ten zu einer Krystallmasse erstarrt.
Rauchende Schwefelsäure nimmt besonders beim Erwärmen
orsäure in grosser Menge auf; verdampft man bei 280°
berschüssige Schwefelsäure, so erstarrt die Masse in der
krystallinisch und entspricht der Formel $(SO^4HBO)^2SO^3$
ird an der Luft feucht und durch Abscheidung von Bor-
trübe.
Von Aether wird die Borsäure nicht aufgelöst. Die wässe-
und weingeistige Lösung der Borsäure schmeckt nicht
, sondern etwas schrumpfend süsslich; sie röthet Lakmus,
aber Curcumapapier schwach rothbraun. Versetzt man
uflösung der Borsäure mit einer sehr geringen Menge
starken Säure, am besten Phosphorsäure, befeuchtet da-
nen durch Curcuma gefärbten Papierstreifen, und trocknet
lben, so nimmt er schön rothe Farbe an, welche beim
engen mit verdünntem Ammoniak vorübergehend dunkel-
wird. Das Curcumapapier lässt sich am besten erhalten,
man Curcumapulver wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus-
t, dann trocknen lässt und mit Chloroform digerirt. Das
em doppelten Gewichte Weingeist verdünnte Filtrat kann
sofort mit einigen Tropfen Phosphorsäure versetzen und
damit ungeleimtes weisses Papier.
Löst man Borsäure in 30 Th. warmem Glycerin, das vor-
igens möglichst concentrirt worden war, erhitzt die Lösung
ener Platinschale zum Sieden und entzündet die Dämpfe,
ennen sie mit schön gelbgrüner Farbe fort, bis die Bor-
in das bei dieser Temperatur noch nicht flüchtige Anhy-
übergegangen ist, von welchem Augenblicke an die grüne
verschwindet und das Glycerin verkohlt. Auch die
eistige Auflösung der Borsäure brennt, jedoch weniger

ruhig, mit grüner Farbe. Befeuchtet man ein Gemeng gleichviel fein gepulvertem Kryolith und saurem Natriu mit einer Borsäurelösung, so wird eine Gasflamme, in äusserste Spitze man auf einem Platindraht etwas des Ger einführt, gleichfalls grün gefärbt, indem Fluorborgas B l steht. Die Verbindungen des Thalliums, des Kupfers, Chloräthyl und analoge Substanzen färben die Flamme ä

Die Borsäure bildet mit Alcoholradicalen flüssige z. B. $B(OCH^3)^3$ Methylester, $B(OC^2H^5)^3$ Aethy $B(OC^3H^7)^3$ Propylester, $B(OC^5H^{11})^3$ Amylester, hir sind Salze dieser Säure mit Metallen (Mg ausgenommen nicht dargestellt worden.

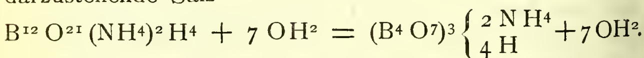
Dieselbe verliert von 80° ab Wasser und bildet Anhy Bei 80 bis 100° entsteht *Metaborsäure:* $B(OH)^3$ w $OH^2 = BO^2H$.

Mit Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium gnesium bildet diese Säure krystallisirende Salze von der F $BO^2\overset{|}{M}$ und $(BO^2)^2\overset{||}{M}$. Das Ammonium liefert ein hierh höriges gut krystallisirbares Salz: $(B^2O^4NH^4.H)^2 + 3$ d. h. ein primäres oder Monoammoniumsalz, und vielleich spricht auch der *Franklandit* $(BO^2)^{12}Ca^4Na^4 + 11\,OH$ ser Säure.

Bei 160° legen sich 4 Mol. des obigen Anhydrids nochmaligem Wasseraustritt zu *Pyroborsäure* oder Tet säure zusammen: $4\,BO^2 - OH^2 = B^4O^7H^2$.

Gut krystallisirte Salze dieser Säure sind z. B. das diumborat $B^4O^7Rb^2 + 6\,OH^2$, ferner $B^4O^7K^2 + 6$ $B^4O^7Na^2 + 10\,OH^2$, der gewöhnliche Borax; $B^4O^7Li^2$; da sauren oder Monoammoniumsalze $B^4O^7\begin{cases}NH^4\\H\end{cases} + 4$

$2\left(B^4O^7\begin{cases}NH^4\\H\end{cases}\right) + 5\,OH^2$, die in den Borsäurelagoni von To freiwillig anschiessende unter dem Namen *Larderellit* bek Verbindung $2\left((B^4O^7\begin{cases}NH^4\\H\end{cases}\right) + 3\,OH^2$, so wie das kün darzustellende Salz



$$B^{12}O^{21}(NH^4)^2H^4 + 7\,OH^2 = (B^4O^7)^3\begin{cases}2\,NH^4\\4\,H\end{cases} + 7\,OH^2.$$

Auch B^4O^7Ba, B^4O^7Sr, $B^4O^7Ca + 8\,OH^2$ in Krystallen darstellbar und der bei Iquique in Peru (bei Natriumnitrat und Borax) und in Toscana vorkomm *Hayesin* oder *Hydroborocalcit* ist $B^4O^7Ca + 4\,OH^2$ $B^4O^7Ca + 6\,OH^2$.

)enkt man sich weiter 8 Mol. BO^2H weniger OH^2 zu-
ıntretend, so gelangt man zu der Säure $B^8O^{15}H^6$, deren
ꞩiumverbindung $B^8H^{15}Mg^3$ in dem oben erwähnten *Bo-*
zu erblicken ist.

ıurch vollständige Entwässerung der Borsäuren bei einer
übersteigenden Temperatur entsteht endlich das letzte
rid, B^2O^3, welches sich in Rothglühhitze aufbläht, zäh-
wird und sich in sehr hoher Temperatur verflüchtigt,
urch Wasserdämpfe sehr beschleunigt wird. Nach dem
en bildet dasselbe eine glasartige rissige Masse von
ɔec. Gew., welche so wenig wie die andern Anhy-
krystallisationsfähig ist. An der Luft zieht sie langsam
r an und wird undurchsichtig; die wasserhaltige Kruste,
las Anhydrid selbst, löst sich leicht in heissem absolutem
ɔl. Das gepulverte Anhydrid B^2O^3 erhitzt sich mit dem
lten Gewichte Wasser, schwillt beträchtlich an und geht in
)^3 über. Mit absolutem Alcohol erwärmt sich das An-
etwas und liefert damit bei 120° den Ester $B(O.C^2H^5)^3$.

rüfung. Eine sehr kleine Menge weingeistiger Auflösung
ɔrsäure darf bei öfters wiederholter Befeuchtung des Ver-
ıngsrückstandes, sowohl mit Weingeist als mit Wasser,
keinen Rückstand mehr liefern. In warmer concen-
Schwefelsäure soll sich die Borsäure ohne Färbung oder
wickelung auflösen; nach dem Erkalten darf eine darauf
ene Schicht gesättigter Eisenvitriollösung nicht eine durch
wart von Salpetersäure gefärbte Zone darbieten. Wässe-
orsäureauflösung ist ferner auf Salzsäure und Schwefel-
zu prüfen.

eschichte. HOMBERG erhielt zuerst 1702 die Borsäure
Erhitzung der Lösung von Eisenvitriol mit Borax in
rter Form; sie wurde als Bestandtheil des Vitriols be-
t und als Sel volatil narcotique du vitriol oder HOMBERG's
salz bezeichnet. BARON zeigte 1748, dass dasselbe in
ıs Asien kommenden Borax (siehe Geschichte des Borax
an Natron gebunden sei und bei der oben erwähnten
llung durch die Wasserdämpfe mitgerissen werde. BARON
auch, dass die Borsäure im Stande sei, Salpeter und
lz zu zerlegen.

ÖFER in Florenz, entdeckte 1777 im Lagone Cerchiajo am
rotondo die Borsäure. Die grüne Färbung der Flamme durch
re war 1780 schon bekannt. 1808 wurde letztere durch
LUSSAC und THÉNARD einerseits und durch H. DAVY

anderseits zerlegt, doch der Sauerstoffgehalt quantitat
1824 durch BERZELIUS festgestellt. 1818 begann der Fr
LARDEREL am Monte Cerboli bei Pomarance die B
durch Abdampfen des Wassers der Lagoni zu gewinnen;
ferte in den 10 Jahren 1818 bis 1828 nur 500 000 kg
Säure, im nächsten Jahrzehnt, nachdem er 1827 die Ho
rung durch Abdampfung vermittelst der Soffioni selbst
hatte, $4^3/_4$ Millonen und gegenwärtig geben die 7 bei
nuovo gelegenen Werke im Besitze der Grafen LAR
jährlich über 3 Mill. kg. — Auf Vulcano ist die Borsäur
durch den Apotheker ARROSTO in Messina erkannt wor

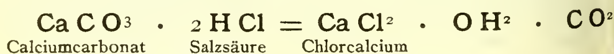
Die Gegenwart des Bors im Meereswasser wurd
von FORCHHAMMER durch die Untersuchung der Asch
Meerespflanzen erwiesen.

§ 204. KOHLENSÄURE.

Vorkommen. Die Carbonate des Calciums, Magn
und des Eisens kommen als Kalkstein, Magnesit, Dolomit,
eisenstein in grossen Mengen vor. Gasförmige Kohle
strömt in vielen Gegenden aus dem Erdinnern in die
sphäre oder wird von Quellwasser aufgenommen. Das
thal des Hochlandes von Diëng auf Java, die Hundsgro
See von Agnano, unweit Neapel, der Laacher See un
Brohlthal in der Rheinprovinz, Pyrmont, Eger sind s
Kohlensäureausströmungen wegen berühmt. An Kohle
reiche Mineralquellen gibt es in grosser Zahl. Die Ack
vermag Kohlensäure zurückzuhalten, doch ist dieselbe ein
mässiger Bestandtheil der Atmosphäre. 10 000 Raumtheil
enthalten 4 Raumtheile Kohlensäure, d. h. auf 10 000 Gew
theile Luft kommen 6 Gewichtstheile Kohlensäure.

Bildung. Die Entstehung der aus dem Erdinnern
wickelten Kohlensäure ist nicht sicher aufgeklärt; sie
ausserdem erzeugt bei der Verbrennung von Kohle, K
oxyd C O und organischen Körpern, so wie durch den
schen Athmungsprocess, durch Fäulniss, Verwesung un
rung organischer Stoffe.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken wird K
säure aus Magnesit oder Kalkstein entwickelt, z. B.:



$$CaCO^3 \cdot 2HCl = CaCl^2 \cdot OH^2 \cdot CO^2$$

Calciumcarbonat — Salzsäure — Chlorcalcium

ie genannten Carbonate finden sich in völliger Reinheit er häufig, so dass sich der Kohlensäure oft riechende beimengen, welche dadurch beseitigt werden, dass die nsäure durch Wasser, dann durch Auflösungen von Kaliumnganat und von Eisenoxydsulfat, hierauf durch Bimsteinhen geleitet wird, welche mit concentrirter Schwefelsäure kt sind. Hierdurch werden z. B. entfernt: Salzsäure, felwasserstoff, organische Stoffe unbestimmter Natur.

usammensetzung.			Gefunden von LAVOISIER. (1784)	DUMAS und STAS. (1840)
C	12	27,27	28	27,27
2 O	32	72,73	72	72,73
CO^2	44	100,00		

Raumtheilen: 1 Volum C Dampf 0,829 (hypothetisch)

2 „ O 2,211

2 „ CO^2 = 3,040

1 „ CO^2 = 1,520 (Luft = 1,000)

igenschaften. Wenn Wasserstoff = 1, so beträgt das ht eines gleichen Volum Kohlensäure 22; ein Liter Kohlenas wiegt bei 0° und 760 mm Barometer 1,967 g (1 Liter ,293).

ie Kohlensäure riecht etwas stechend und wirkt, je nach enge, in welcher sie sich der Luft beimischt, schädlich ödtlich. Bei Ausschluss aller Feuchtigkeit wird blaues ıspapier durch Kohlensäure nicht geröthet, wohl aber ergehend durch feuchte Kohlensäure. 1 Volum Wasser bei 0° 1,797 Volum Kohlensäure auf, bei 15° nur 1 Vol., ° noch 0,9519 Vol. Obwohl heisses Wasser weit weniger aufn vermag, hält es doch schwer, es durch Kochen von ısäure ganz zu befreien. Unter höherem Drucke lässt 1 Vol. Wasser nicht viel über 1 Vol. Kohlensäure aufaber dieses eine Volum entspricht im Verhältnisse zu arauf lastenden Drucke einem beträchtlichern Gewichte. ıter Alcohol von 0° absorbirt 4 Vol., bei 15° nur 3 Vol. ısäure; beim Verdünnen dieser Auflösung mit Wasser entn Kohlensäurebläschen.

it den Alkalimetallen und dem Ammonium bildet die ısäure in Wasser lösliche Salze, Carbonate, von zweierlei . B.:

CO^3 neutrales, secundäres oder normales Carbonat, und

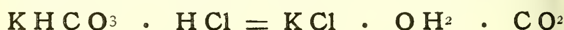
HCO^3 saures, primäres Carbonat oder Bicarbonat.

Die übrigen Carbonate sind nur sehr wenig löslich od, de Mehrzahl nach, ganz unlöslich. Die zweiwerthigen Meta li fern, wenn ein solches mit $\ddot{M}$ bezeichnet wird, ebenfall zw Reihen von Salzen, nämlich:

c) $\ddot{M}CO^3$, entsprechend den Carbonaten von de Fo mel a), und

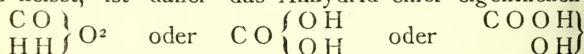
d) $\ddot{M}H^2 2CO^3$, entsprechend der Formel b). Doch kann wir Carbonate der Formel d) nur in wäss rige Lösung.

Die freie Kohlensäure müsste nach aller Analogie dur d Formel $\left.\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ ausgedrückt werden, ist aber in Wirkli ke nicht darstellbar. Wird z. B. das Salz b) durch eine st ker Säure zersetzt, so wird, wie immer, nur CO^2 erhalten:



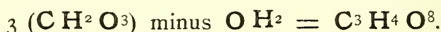
$$KHCO^3 \cdot HCl = KCl \cdot OH^2 \cdot CO^2$$

Was dem allgemeinen Sprachgebrauch gemäss K len säure heisst, ist daher das Anhydrid einer eigentlichen ur



$$\left.\begin{matrix}CO\\HH\end{matrix}\right\}O^2 \quad \text{oder} \quad CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\right\}$$

Vereinigen sich 3 Mol. dieser hypothetischen Säure ate Austritt eines Mol. Wasser, so entsteht eine Polykohlen ure *Pyrokohlensäure:*



$$3\,(CH^2O^3) \text{ minus } OH^2 = C^3H^4O^8.$$

Diese im freien Zustande ebenfalls nicht gekannte ro säure liefert jedoch krystallisirbare Salze mit Ammonium (p. 8), Kalium (§ 251) und Natrium (§ 228).

Durch Druck und Kälte lässt sich die Kohlensäure zu ner äusserst beweglichen Flüssigkeit von $0{,}_{83}$ spec. Gew. be 0 verdichten, welche sich mit Wasser nicht mischt, bei — 8 schon siedet und bei 0° eine Spannung von $38{,}_5$ Atmosph en besitzt. Flüssige Kohlensäure dehnt sich bei Temperatur hö- hung stärker aus, als irgend ein anderer tropfbar oder gas- förmig flüssiger Körper. Lässt man sie ausströmen, so be kt ihre plötzliche Verdampfung eine solche Temperaturern ri- gung, dass ein Theil der Kohlensäure zu einer schneeähnli en Masse erstarrt.

Geschichte. HELMONT, der zu Anfang des XVII. Jahr n- derts den Ausdruck Gas einführte, unterschied von andern ft- artigen Flüssigkeiten das gas silvestre oder *gas carbo m,*

s er bei der Zersetzung der Carbonate durch Säuren, Verbrennung der Kohlen, bei der Gärung bemerkte und Hundsgrotte, im Wasser von Spaa in Belgien, beim sen aus dem Magen („gas ventosum“) erkannte. Ebenso te HELMONT, dass die Kohlensäure die Flamme löscht iere erstickt. Genauere Untersuchung derselben führte hundert später JOSEPH BLACK aus; er nannte sie (1757) *ift*, wegen des Vermögens, sich mit den Alcalien zu en und sie theilweise zu neutralisiren. Die Bestandtheile hlensäure erkannte LAVOISIER und SMITHSON TENNANT 1791 aus Calciumcarbonat vermittelst Phosphordampf ab. 1823 wurde die Kohlensäure durch FARADAY in , 1834 von THILORIER in feste Form gebracht. SIMM-kannte 1858 Einschlüsse von flüssiger Kohlensäure in und Topas.

CHROMSÄURE-ANHYDRID. — ACIDUM CHROMICUM.

rkommen. Chromsäuresalze finden sich in der Natur lten, wie z. B. im Rothbleierz $Cr\,O^4\,Pb$; etwas häufiger weilen in grossen Massen tritt hingegen Chromeisenstein he bei Kaliumdichromat § 255).

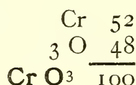
rstellung. Man löst 2 Th. Kaliumdichromat in der in 7 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. Wasser, lie Flüssigkeit von den nach einem Tage in der Kälte ossenen Krystallen des Kaliumdisulfates ab, versetzt erstere h. concentrirter Schwefelsäure und sammelt das nach einiger Stunden abgeschiedene Chromsäure-Anhydrid. geschieht am besten auf einer mit der Wasserluftpumpe enen Bimsteinplatte, welche es gestattet, die Krystalle wenig reiner farbloser Salpetersäure nach und nach aus-ıen, bis sie sich frei von Schwefelsäure erweisen, worauf h Erwärmung auf ungefähr 70° von den letzten Spuren rsäure befreit werden. Man kann auch das Anhydrid aus Wasser umkrystallisiren und hierbei die Schwefelsäure Digestion mit etwas Baryumchromat beseitigen. Zum en dienen frisch geglühte poröse Thonplatten, welche ner Glocke über Schwefelsäure stehen.

enn man 10 Th. Baryumchromat mit 10 Th. Wasser Th. Salpetersäure ($1{,}38$ sp. G.) zerreibt und die Mischung usatz von 20 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, so kry-i in der Kälte das Baryumnitrat grösstentheils heraus. gegossene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen noch etwas

Nitrat und von diesem getrennt eine nur wenig Baryı enthaltende Chromsäure, welche mit Schwefelsäure vom zu befreien ist.

Bleichromat, Fluorcalcium und Schwefelsäure in der retorte erhitzt, geben rothen Dampf von Fluorchrom welcher sich bei guter Abkühlung durch eine Kältem zu einer rothen, sehr stark rauchenden Flüssigkeit ve lässt. Schlägt man Wasser vor, so zerfällt der Dampf in Fluorwasserstoff und Chromsäure-Anhydrid. Zur Dar etwas beträchtlicher Mengen ist diese Methode schon der gefährlichen Eigenschaften des Fluorchroms und des wasserstoffes ungeeignet.

Zusammensetzung.



Cr	52
3 O	48
Cr O^3	100

Eigenschaften. Chromsäure-Anhydrid bildet entwede glänzende, dunkel scharlachrothe, etwas violette Prism rhombischen Systems von 2,$_{819}$ sp. G. bei 20°, oder gl lockere, rein rothe Flocken. Bei 190° schmilzt es und beim Erkalten krystallinisch; bei 250° zerfällt es grösst in dunkelgrünes Oxyd $Cr^2 O^3$ und 3 O, wobei auch ro Dämpfe auftreten, die sich im kälteren Theile des Rohr der zu Anhydridkrystallen verdichten. An der Luft ze das Anhydrid sehr rasch zu einer rothbraunen, nach V nung mit Wasser gelbbraunen, bei noch weiterer Verd rein gelben Flüssigkeit von saurem, dann schwach herb schmacke. Eine nicht stark verdünnte Lösung nimmt be wärmen weit deutlicher und dunkler rothe Farbe an. säure-Anhydrid und die Chromate, besonders die löslich starke Gifte.

In Schwefelkohlenstoff können die Krystalle des säure-Anhydrids einige Tage unverändert aufbewahrt w in Eisessig lösen sie sich sehr reichlich, doch ohne dara der gut zu krystallisiren; die meisten andern organische sigkeiten werden unter Reduction des Anhydrids zu Chro von demselben angegriffen, was in vielen Fällen mit sehr Erhitzung, oft auch mit Entzündung verbunden ist. Vo centrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das säure-Anhydrid ziemlich reichlich aufgenommen; beim Erw gibt es Sauerstoff ab, so dass ein Chromoxydsalz entste

Das Chromsäure-Anhydrid gibt in wässeriger Lösun leicht Sauerstoff an die verschiedensten oxydationsfähige ganischen und anorganischen Körper ab, besonders i

. Durch Zink oder Magnesium, nicht durch Eisen oder ird es schon in der Kälte in braunes Oxyd $Cr\,O^2$ (oder r, Chromo-Chromat?) übergeführt, welches sich zum Theil lammiges Hydroxyd auf das Zink niederschlägt, zum n Lösung bleibt, woraus es durch Alcohol gefällt wird. össerer Verdünnung gibt dieses Hydroxyd ($Cr\,O^2\,H^2$?) elbe Lösung von herbem Geschmacke; der nach dem pfen derselben bleibende Rückstand löst sich in kaltem wieder auf.

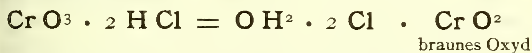
t Basen zerfällt das braune Chromoxyd, sowohl in Lös auch nach dem Trocknen in Chromsäuresalz und ydrat:



$$)^2 \cdot 2\,N\,H^3 \cdot 4\,O\,H^2 = Cr\,O^4\,2\,N\,H^4 \cdot Cr^2\,(O\,H)^6$$

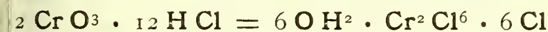
rch Schwefelwasserstoff wird die Lösung des braunen xyds vollständig als grünlich graues Hydroxyd gefällt.

isserige Lösung des Chromsäure-Anhydrids nimmt auf von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Ferrosalzen, arbe an, auch die durch Zink braun gewordene Löht auf Zusatz von Säuren in grün über. Salzsäure liemässiger Concentration unter Chlorentwickelung eine Flüssigkeit:



$$Cr\,O^3 \cdot 2\,H\,Cl = O\,H^2 \cdot 2\,Cl \cdot \underset{\text{braunes Oxyd}}{Cr\,O^2}$$

rke Salzsäure gibt eine grüne Lösung von Chromchlorid:



$$2\,Cr\,O^3 \cdot 12\,H\,Cl = 6\,O\,H^2 \cdot Cr^2\,Cl^6 \cdot 6\,Cl$$

zt man der erwärmten Mischung von Chromsäured und Salzsäure leicht oxydirbare organische Sub wie z. B. Weingeist zu, so erfolgt die Einwirkung mit it.

e manche andere oxydirende Substanzen besitzt auch omsäure-Anhydrid die Eigenschaft, den Auflösungen aiaconsäure eine ganz prachtvoll blaue Farbe zu er wodurch Chromsäure-Anhydrid noch in Auflösungen werden kann, welche bis zur Farblosigkeit verdünnt u diesem Zwecke stellt man eine frische Auflösung uaiaconsäure her, indem man Guaiakholzsplitter mit orm auszieht. Das abfiltrirte Chloroform nimmt mit der en Menge wässeriger Chromsäurelösung oder mit der inen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines tes geschüttelt, die erwähnte blaue Farbe an; bei sehr

grosser Verdünnung der Chromsäure stellt sich ein violettröthliche Farbe erst nach anhaltendem Schütt Diese Färbungen halten sich selbst am Lichte tagela Dunkeln während einer Woche.

Nimmt man Weingeist statt des Chloroforms zu ziehen des Guaiakholzes, so kann man noch geringere von Chromsäure nachweisen, wenn man die weingeistig sigkeit auf die Chromsäurelösung schichtet und das (nur hin und her schwenkt, ohne es zu schütteln. An rührungsschicht entwickelt sich dann eine blaugrüne Zo allmählich senkt sich die Guaiaconsäure in grünlichen b blassenden Flocken.

Von der äussersten Empfindlichkeit ist ferner die Reaction des Wasserstoffhyperoxydes $O^2 H^2$ auf Chro Anhydrid. Man erhält eine hierzu geeignete Auflösu erstern, wenn man Baryumhyperoxyd $Ba O^2$ mit Wass reibt und mit ungefähr dem hundertfachen Gewichte unter Zusatz von doppelt so viel Salzsäure ($1{,}_{124}$ sp. (Hyperoxyd genommen wurde, schüttelt. Einige Cubik meter dieser $O^2 H^2$ enthaltenden Flüssigkeit mit etwas übergossen, nehmen bei Gegenwart von Chromsäure-A blaue, beim Schütteln in den Aether übergehende Far welche aber von weit geringerer Beständigkeit ist Guaiaconsäure-Reaction. Beim Verdunsten der blauen, mi von Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Aetherschicht bleibt unter Sauerstoffentwickelung Chromsäure-Anhydrid daher die blaue Färbung des Aethers auf eine höher dationsstufe des Chroms (Ueberchromsäure-Anhydrid Cr zurückgeführt werden muss; diese Verbindung darzuste jedoch nicht gelungen.

In der Auflösung des Chromsäure-Anhydrides oder (trioxydes in Wasser ist *Chromsäure* $Cr O^4 H^2$ anzunehm sofern, als entsprechende Salze, sogenannte neutrale Chr sehr gut krystallisirt erhalten werden können; die Säure aber ist nicht darstellbar. Dasselbe gilt mit Bezug auf d Pyroschwefelsäure (p. 520) entsprechende *Dichromsäure* Cr^2 deren Kaliumsalz gewöhnlich als saures chromsaures (s. dieses § 255) bezeichnet wird.

Prüfung. Ein sehr geringer Gehalt an Schwefel Kaliumchromat und Kaliumsulfat, der sich nur bei sorgfält Arbeit vermeiden lässt, wird der pharmaceutischen Brau keit des Chromsäure-Anhydrids kaum jemals im Wege s Man prüft auf Schwefelsäure, indem man das Anhydı

löst, mit etwas Weingeist und Salzsäure kocht und zu
nen Flüssigkeit Chlorbaryum tropft, wodurch eine leichte
g entstehen darf. Glüht man Chromsäure-Anhydrid in
Platinschälchen, so bleibt Chromoxyd $Cr^2 O^3$ zurück,
an kochendes Wasser nicht allzu viel Kaliumsulfat
liumchromat abgeben soll.

schichte. Chromsäure wurde von VAUQUELIN (s. Kalium-
at § 255) zuerst dargestellt; ihre Zusammensetzung aber
ter erst von BERZELIUS richtig ermittelt.

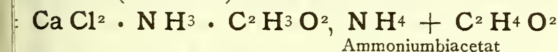
XVI. AMMONIUMSALZE.

MMONIUMACETAT. — LIQUOR AMMONII ACETICI.

nn man scharf getrocknetes Calciumacetat oder Kalium-
it Chlorammonium erhitzt, so sublimirt Ammonium-



$$(C^2 H^3 O^2)^2 Ca \cdot 2 Cl N H^4$$



$$= Ca Cl^2 \cdot N H^3 \cdot \underbrace{C^2 H^3 O^2, N H^4 + C^2 H^4 O^2}_{\text{Ammoniumbiacetat}}$$

letztere, bei 76° schmelzende, bei 121° sublimirende
zerfliesslich, kann jedoch aus Wasser umkrystallisirt
Sättigt man es im geschmolzenen Zustande mit
m Ammoniak, so erhält man eine feste Krystallmasse
ralem Acetat $C^2 H^3 O^2, N H^4$. Dieses Salz wird leichter
n, indem man in Eisessig, der auf 50° erwärmt ist,
es Ammoniumcarbonat einträgt, so lange es sich unter
n Aufbrausen löst. Wird die Flüssigkeit über Aetz-
gestellt, so krystallisirt neutrales Acetat in Blättern
gen, äusserst zerfliesslichen Säulen heraus, welche
inger Temperaturerniedrigung in wenig Wasser lös-

ch Abdampfen einer Auflösung des Ammoniumacetates
s Ammoniak und geht in Biacetat oder andere saure
B. $(C^2 H^3 O^2 . N H^4)^2 + 3 C^2 H^4 O^2$ und $(2 C^2 H^3 O^2 N H^4$
$O^2)^2 + 3 O H^2$, über. Das neutrale Salz, trocken für

sich erhitzt, gibt Wasser ab und wird zu Acetamid $CH^3.C$
oder $\overbrace{H\ C^2H^3O\ H}^{N}$, letzteres entsteht auch, wenn Es
(p. 92) mit Ammoniak auf 120° erwärmt wird.

Die Zerfliesslichkeit des festen Ammoniumacetates
Umständlichkeit, welche dessen Darstellung erfordert, sc
dasselbe von der practischen Verwendung aus, und die
copöen haben deshalb eine wässerige Auflösung dieses
aufgenommen. Eine solche wird z. B. dargestellt durc
gung von 10 Th. Ammoniak mit Essigsäure und Ver
mit Wasser bis zu 30 Th. Diese Lösung enthält 15 pC
da das officinelle Ammoniak zehnprocentig ist. 1 Mo
$=$ 17 verbindet sich mit 1 Mol. Essigsäure $= C^2H^4O$
zu $C^2H^3O^2.NH^4$, also 77 Acetat. Nach der Gleichung
$= 1 : x$ ist $x = 4{,}_{53}$; also sind $4{,}_{53}$ Gewichtstheile Ace
10 Th. officinellen Ammoniaks entstanden, in 30 Th.
parates gelöst oder $15{,}_{1}$ in 100.

Nach dem Ansatze $17 : 60 = 1 : x$ ist $x = 3{,}_{53}$
1 Th. NH^3, enthalten in 10 Th. Ammoniak, erforde
Essigsäure zur Sättigung. Da die officinelle Säure 30
$C^2H^4O^2$ enthält, so müssen $11{,}_{76}$ Th. Essigsäure ge
werden: $30 : 100 = 3{,}_{53} : x$, woraus $x = 11{,}_{76}$. Die S
erfolgt unter Wärmeentwickelung; das spec. Gew.
nach Herstellung der Temperatur von 15° zu bestim

Das Ammoniumcarbonat enthält durchschnittlich etw
NH^3; 32 Th. Ammoniak erfordern zur Neutralisation 3
$=$ 113 Th. Essigsäure $C^2H^4O^2$ und geben $32 \times 4{,}_{53} =$
Acetat. 100 Th. Ammoniumcarbonat verlieren hierbe
Kohlensäure-Anhydrid.

Wenn man also z. B. 100 Th. dieses Salzes mit
237 Th. Wasser und 376 Th. Essigsäure übergiesst, so
Flüssigkeit nach der Zersetzung 657 Th. betragen (10
$+ 375 - 56 = 657$), worin 145 Th Acetat. Soll
lösung 15 pC desselben enthalten, so muss sie auf 9
verdünnt werden, also einen Zusatz von $966 - 657 = 9$
Wasser empfangen. Bei der Zersetzung des Car
tritt Temperaturerniedrigung ein, hauptsächlich weg
Ueberganges der Kohlensäure in Gasform; das spe
Gewicht darf daher erst bei Wiedereintritt der
ratur von 15° bestimmt werden. Dasselbe beträgt
verlangten Procentgehalt $1{,}_{028}$ bis $1{,}_{032}$, auf welche Z
Lösung in jedem Falle zu bringen ist.

üfung. Diese Auflösung soll neutral, vollkommen flüch-
los, von milde salzigem Geschmacke, ohne Geruch sein,
vähnte spec. Gew. zeigen und sich frei von Metallen
neralsäuren erweisen. Wie bei so vielen Auflösungen
ze organischer Säuren, tritt auch hier leicht Schimmel
nn das Präparat längere Zeit vorräthig gehalten wird.

schichte. MINDERER führte 1616 dieses nach ihm als
ophthalmicus Mindereri benannte Präparat ein; TACHE-
igte 1666, dass es aus „flüchtigem Laugensalze" und
ure bestehe.

07. AMMONIUMSUCCINAT. — LIQUOR AMMONII SUCCINICI.

nn Bernsteinsäure mit ungefähr 2 Th. Wasser von 50 bis
rgossen nnd durch allmähliches Eintragen von gepulvertem
umcarbonat, gesättigt wird, so dass die Flüssigkeit nicht
uer reagirt, so krystallisirt in der Kälte das neutrale
cundäre Succinat $C^4H^4O^4.2NH^4$. Dieses Salz verliert
Luft Ammoniak und geht in das Monoammoniumsalz
imäre Ammoniumsuccinat $C^4H^5O^4.NH^4$ über, dessen
triklinische Krystalle sich an der Luft nicht verändern.

Pharmacopöen haben neutrales bernsteinsaures Am-
aufgenommen, sind also genöthigt, dasselbe in gelöster
nzuwenden, und zwar dienen übungsgemäss dazu nicht
rnsteinsäure, sondern die empyreumatische (§ 47) und
das mit brenzlichen Producten verunreinigte Ammonium-
t (p. 579). — Bernsteinsäure $\begin{array}{l}CH^2COOH\\ |\\ CH^2COOH\end{array} = 118$, ist
sch und verlangt zur Sättigung $2NH^3$; 1 Mol. Am-
carbonat enthält 3 Mol. NH^3, also sind zur Sättigung
Mol. der Säure 2 Mol. Ammoniumcarbonat erforderlich
Zahlen:

l. Ammoniumcarbonat $= 2 \times 157 = 314$
Bernsteinsäure $= 3 \times 118 = 354$

entstehen 3 Mol. neutrales Succinat $= 3 \times 152 = 456$
Iol. Bernsteinsäure $=$ 118 Theilen entsprechen 152 Th.
$H^4O^4.2NH^4$ oder einem Theile der Säure $1{,}2881$ Salz.

Pharmacopoea Germanica lässt 1 Th. Bernsteinsäure 1 T Ammoniumcarbonat und 8 Th. Wasser zusammenbringen B dieser Zersetzung entweichen $0{,}56$ Th. Kohlensäure-An dr wenn das Carbonat richtig beschaffen war, sonst wohl etw mehr. Die Flüssigkeit wird also $9{,}44$ wiegen und 1, T Salz enthalten, d. h. $13{,}6$ pC. Specif. Gewicht $1{,}050$ bi 1, Wie bei Ammoniumcarbonat erwähnt, ist jedoch d Z sammensetzung dieses Präparates etwas schwankend, s da der berechnete Procentgehalt nur annähernd vorhande s kann.

Das Ammoniumsuccinat verliert beim Erwärmen a h Lösung leicht Ammoniak, so dass die Herstellung oh E wärmung zu geschehen hat; man reibt die Säure mit dem Ca bonat zusammen, fügt das Wasser bei und befördert di Ze setzung durch Umschütteln. Mit Rücksicht auf die Neigu d Salzes, Ammoniak abzugeben, ist auch der obige g in Ueberschuss an Ammoniumcarbonat nur zu billigen. Daf spricht auch ferner der Umstand, dass das Ammoniumca on in Wirklichkeit gewöhnlich nicht mehr den vollen Amm iak gehalt besitzt. Eine schwach alkalische Reaction des Liqu dürfte deshalb auch nicht zu tadeln sein.

Die beiden zur Darstellung des Liquor ammonii su ini verwendeten Substanzen sind von empyreumatischen Stoffe begleitet, welche zunächst eine trübe Auflösung liefern, d sic nach einem Tage klärt, daher erst dann filtrirt wird. D er wähnten Stoffe, besonders die aus dem Thieröle (siehe eu animale foetidum s. DIPPELII und Ammonium carbonicum yr oleosum) stammenden, haben die Eigenschaft, sich an de Lu dunkel zu färben, welche sie auch mit ihrem eigenthüm che Geruche auf diesen Liquor übertragen.

Prüfung. Frisch bereitet kann die Flüssigkeit wege de darin noch gelösten Kohlensäure vorübergehend Lakmus r en lässt man dieselbe durch Erwärmung einer Probe auf etw 50 abdunsten, so soll Lakmuspapier nicht mehr verändert de schwach blau gefärbt werden. Mit überschüssigem, heis ge sättigtem Kalkwasser aufgekocht, muss der Liquor ohne rü bung Ammoniak ausgeben.

Tropft man Bleizuckerlösung zu der Lösung des A no niumsuccinates, so fällt amorphes Bleisalz nieder, welches ich in einem grossen Ueberschusse von Bleizucker wieder au st; bald aber krystallisirt das Bleisuccinat $C^4 H^4 O^4 Pb$ he us.

er Verdampfungsrückstand muss beim Glühen ganz verden. Die Flüssigkeit selbst soll sich mit 4 Th. Wein- 0,830 spec. Gew.) klar mischen, was nicht der Fall ist, andere Ammoniumsalze, welche hier etwa zu berücksichwären, in reichlicher Menge vorhanden sind. Der mit viel Wasser verdünnte Liquor darf auf Zusatz von Salure nicht oder fast gar nicht brausen und soll sich frei tallen, von Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure erweisen. flüchtige organische Säuren können gefunden werden, man das Präparat mit Phosphorsäure versetzt und kurze cht, wobei das Destillat z. B. bei Gegenwart von Essigsehr bald sauer reagiren müsste. Nicht flüchtige orgaSäuren, wie Weinsäure, Citronsäure (auch Zucker) verdie Ausfällung von Eisenhydroxyd durch Ammoniak; man Liquor ammonii succinici mit etwas Eisenchlorid, lassrothes, gallertartiges Ferrisuccinat heraus (p. 145). Gibt ehr Eisenchlorid und einen Ueberschuss von Ammoniak fällt alles Eisen in Form von basischem Succinat und yd nieder. Ein Theil des Eisens bleibt hingegen bei nheit von Citronsäure und Weinsäure im Filtrat und ist B. durch Schwefelammonium zu erkennen.

schichte. Die Auflösung des Ammoniumsuccinates geter die chemischen Präparate, deren Anwendung im itze zu rohen Pflanzenstoffen um die Mitte des XVII. Jahr- namentlich auch von ETTMÜLLER empfohlen wurde.

208. SALMIAK. — AMMONIUM CHLORATUM.

rkommen. An vulcanischen Stellen der Erdoberfläche ei Borsäure p. 548) finden sich Ammoniak und Salzwohl frei als zu Salmiak verbunden. Auch in SteinSteinsalz und in Mineralwassern ist schon Salmiak georden; immerhin ist die Menge des in der Natur vor- Salmiaks nicht sehr bedeutend.

lung. Gleiche Volumina Ammoniak und Chlorwasserbinden sich zu Salmiak.

stellung. Die Steinkohlen enthalten als Ueberrest der ebenden Pflanzen vorhanden gewesenen Proteïnstoffe

noch eine geringe Menge Stickstoff, der gewöhnlich nicht p übersteigt. Bei der Verarbeitung der Steinkohlen zu Leucga wird derselbe in Form von Ammoniak und Ammoniumvbin dungen verflüchtigt, deren Menge in grossen Gasanslter schliesslich so bedeutend ist, dass die Ammoniaksalze gea wärtig grösstentheils aus dieser Quelle stammen. Bei ien Stickstoffgehalte von $0{,}_7$ pC können 20 000 kg Steinkohle 5 k Salmiak liefern und Gasanstalten, welche jährlich Hunderttaund von Kilogramm Steinkohle verarbeiten, sind nicht selten.

Das aus den Retorten entweichende Gas enthält Wser dampf, mit welchem sich ausser dem Theer in den Colen satoren Ammoniumcarbonat, Cyanammonium und Schfel ammonium verdichten. Diese Lösung, das *Gaswasser*, ien zur Darstellung des Salmiaks; das freie Ammoniak wird wter hin durch die sogenannte Laming'sche Masse (im wesenthei Kalk und Ferrisulfat) gebunden und bisweilen als Ammoium sulfat (s. dieses) verwerthet.

Aus dem Gaswasser kann nach der Neutralisatioi mi Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation sofort Saial gewonnen werden, welcher jedoch so unrein ist, dass se Verfahren nur ausnahmsweise eingeschlagen wird. Ir de Regel setzt man dem Gaswasser Kalkmilch zu, treibt rcl Wasserdampf das Ammoniak aus und fängt es in Salzur auf, welche fortwährend in solcher Menge zugegeben ird dass am Grunde des Bleikastens, in welchem die Absoi ior stattfindet, Salmiak in reichlicher Menge auskrystallisirt. er selbe wird vermittelst eines bleiernen Eimers mit Siebl der herausgeschöpft, nach dem Abtropfen in Weidenkörbe en ert und getrocknet.

Die völlige Reinigung des Salmiaks kann durch Ur ry stallisiren oder Sublimiren erreicht werden. Im erstern alle wird durch Zusatz von etwas Ammoniak Ferrihydroxyd ge schieden, wenn der Salmiak sich eisenhaltig zeigt und i die heiss gesättigte Lösung noch so viel gereinigter Salmiak in getragen, dass ein steifer Brei entsteht, den man fest in kel förmige Abtropfgefässe (Zuckerhutformen) drückt und mit nig Wasser oder reiner Salmiaklösung wascht. Dieser klein kry lli sirte Salmiak gelangt dann nach Art des Zuckers in Brot in den Handel.

Der durch Sublimation zu reinigende Salmiak wird or dem Auskrystallisiren mit einer geringen vorher zu bestim en den Menge Calciumphosphat in Salzsäure gelöst, versetzt, nn scharf getrocknet und aus thönernen Retorten sublimirt, wei

isen als Phosphat zurückgehalten wird. Die Salmiak-
: verdichten sich in Backsteinkammern, welche mit mög-
:isenfreien Kieselsteinen ausgekleidet sind.

andern Fabriken dienen flache gusseiserne, inwendig mit
sten Steinen belegte Kessel zur Sublimation. Der Salmiak
ich als feste durchscheinende Masse an flachen guss-
n Deckeln oder in bleiernen Hauben an, welche über
ossen Sublimirkessel gestülpt sind. Die mit Eisen in
ung gekommene unreine Oberfläche der Brote wird
Abschaben beseitigt.

usammensetzung.			
	NH_3	17,10	31,78
	HCl	36,5	68,22
	$\mathbf{NH_4Cl}$	53,5	100,00

igenschaften. Je nach der Darstellungsweise kommt der
k in mehlig krystallinischen oder durchscheinenden zähen
in den Handel. Aus der wässerigen Auflösung schiesst
Octaëdern und Würfeln des regulären Systems an oder
r in federfahnenartig aneinander gereihten Combinationen
en. Die Krystalle sind zähe und schwierig zu zerreiben,
33 sp. G. bei 4°. Bei gewöhnlicher Temperatur unver-
ch verdampft der Salmiak ohne vorherige Schmelzung
Rothglühhitze etwas leichter als z. B. Arsenigsäure-
id und legt sich an kältere Wandungen in lockern Kry-
oder auch in amorphen glasartigen Massen an. Im luft-
nten Raume sublimirter glasartiger Salmiak wird beim
n undurchsichtig, so dass, ähnlich wie bei Arsenigsäure-
id, zwei Arten des amorphen Salzes zu unterscheiden sind.

§ 209.

I: Neigung der Ammoniumsalze, in Säure und Ammoniak
allen, macht sich bei der Verdampfung des Salmiaks
s geltend. Sublimirt man denselben aus offener Platin-
so wird ein benetztes rothes Lakmuspapier, das man in
ssen Nebel hält, stark blau. Wenn man nicht allen
: verjagt und demselben einen blauen Lakmuspapier-
nähert, nachdem er aufgehört hat weisse Dämpfe aus-
:n, so findet man saure Reaction und beim Befeuchten
ch der zurückgebliebene Salmiak sauer. Weit auffallen-
ist sich der Zerfall des Salmiaks zeigen, indem man den-

selben in einer Schale, am besten in einer Platinschale, von 6 bis 8 cm Durchmesser bis zur lebhaften Verdampfung erhitzt und gleichzeitig vermittelst eines Stativs ein 2 cm weites oben und unten offenes Glasrohr von 20 cm Länge bis in die Nähe des Salmiaks senkrecht in die Schale, ungefähr cm über dem Salmiak hält. Während die Salmiaknebel in der Schale alkalisch reagiren, wird Lakmuspapier durch die Dämpfe, welche nach kurzem der Glasröhre entströmen, stark geröthet. Es ist besser zu diesem Zwecke das Lakmuspapier nicht zu durchfeuchten, sondern nur mit einzelnen Wassertröpfchen zu besprengen. Statt der Glasröhre kann auch ein gehörig angewärmter Trichter als Kamin dienen und ohne weiteres über den Salmiak in die Schale gestülpt werden. Durch ein engmaschiges Netz aus Platindraht, das man auf die Schale mit verdampfendem Salmiak legt, entweicht ebenfalls vorzugsweise Salzsäure.

Die dichten weissen Nebel, mit welchen der zur Verdampfung erhitzte Salmiak alsbald den Raum erfüllt, bestehen zum Theil aus den beiden sich sofort wieder vereinigenden Bestandtheilen desselben und belästigen daher die Athmung nicht auffallend.

Die Dampfdichte des Salmiaks, auf das spec. Gew. der Luft = 1 bezogen, ist nahezu gleich dem letztern gefunden worden, was genügend mit der Berechnung stimmt, wenn Salmiakdampf als aus Ammoniak und Chlorwasserstoff bestehend vorausgesetzt wird. Es ist anzunehmen, dass bei der Sublimation des Salmiaks der grösste Theil desselben zerfällt, dass jedoch bei der Verdichtung Wiedervereinigung der Bestandtheile erfolgt. Bei Temperaturen, welche auf ungefähr 1 . . 0° zu schätzen sind, zerfällt dann weiterhin das Ammoniak in seine Elemente. Aus ähnlichen Gründen werden auch manche Salze und Oxyde beim Erhitzen mit Salmiak in Chloride übergeführt, z. B. die Nitrate und Sulfate des Kaliums und Natriums vollständig, andere nur zum Theil.

An der Luft verändert sich der Salmiak unter gewöhnlichen Umständen nicht, eine sehr feuchte Atmosphäre mag ihm wohl durch Verflüchtigung einer Spur Ammoniak zuletzt eine schwach saure Reaction verleihen; er schmeckt stark salzig.

Der Salmiak löst sich bei 0° in 3,5 Th. Wasser zu einer zwar neutralen oder gewöhnlicher schwach sauren Flüssigkeit, welche aber doch sogar bei 0° an einen Luftstrom, welchen man während einer halben Stunde durchgehen lässt,

Ammoniak abgibt. Bei 15° bedarf der Salmiak $2_{,83}$ und oo° nur $1_{,37}$ Th. Wasser zur Auflösung. Die Salmiak-en zeigen in auffallendem Grade das Bestreben, an den swandungen in die Höhe zu steigen, zu „effloresciren". concentrirte Salzsäure wird aus gesättigter Lösung ık gefällt. Werden 30 Th. Salmiak in 100 Th. Wasser $3_{,3}$° eingerührt, so sinkt das Thermoter auf — 5°; noch wenn man Eis oder Schnee und Salmiak mischt. Aus ıuf — 15° abgekühlten gesättigten Salmiaklösung schiessen ılle des wenig beständigen Hydrates $NH^4Cl + 12OH^2$ an.

ı warmem entwässerten Glycerin löst sich der Salmiak ch auf und schiesst daraus in der Kälte grossentheils · in federigen Krystallen an.

on absolutem Alcohol wird nur sehr wenig Salmiak auf-men, von Weingeist je nach dem Wassergehalte mehr veniger.

ie bei 15° gesättigte wässerige Auflösung, 26 pC Salmiak end, zeigt $1_{,076}$ sp. G.; kochend gesättigte Lösung siedet 5°. Hierbei entweicht etwas Ammoniak und beim Ein-ı der Auflösung geht zuletzt auch etwas Salzsäure weg. ıeutralen Ammoniumsalze solcher Säuren, welche bei lüchtig sind, verhalten sich gleich, während die Salze eniger flüchtigen Säuren nur etwas Ammoniak abgeben, s saures Salz entstehen muss; saures Sulfat und Oxalat en kein Ammoniak. Beim Kochen der Salmiaklösungen kt sich dieser Zerfall des Salzes nur auf etwa 1 pC ıiak, beim Sulfat beträgt der Ammoniakverlust mehr ch viel mehr beim Oxalat.

örper, welche nur so unmerklich alkalisch reagiren, wie alciumcarbonat, veranlassen beim Erwärmen mit Salmiak-schon reichliche Ammoniakentwickelung.

; versteht sich hiernach von selbst, dass die durch Salz-angreifbaren Metalle, selbst Silber, der Wirkung des ks und seiner Auflösung nicht widerstehen; aus eisernen n erhält man nicht eisenfreies Salmiakpulver.

; jetzt ist es nicht gelungen, mit aller Schärfe den Be-ı führen, das die 4 Wasserstoffatome des Salmiaks un-rtig seien, wie es der Fall sein müsste, wenn in dem-die Gruppen NH^3 und HCl vorhanden wären. Es auch manchen andern Thatsachen wohl entsprechen, ımen, dass der Stickstoff die 4 Wasserstoffatome und lor gleichmässig zusammenhalte, was durch die Formel

$\overbrace{H\,H\,Cl\,H\,H}^{N}$ angedeutet wird, welche man dem S
geben kann.

Prüfung. Dieselbe kann zunächst gerichtet sein au Gehalt an feuerbeständigen Stoffen, an andern Ammonium Eisen und besonders auch auf Schwefelcyan. Sulfocyan Ammonium wird mit heissem Weingeist ausgezogen, das dem Verdunsten des Weingeistes bleibende Sulfocyanat in Wasser aufgenommen und durch Zutröpfeln von Eisenc lösung erkannt; bei Gegenwart des Sulfocyanates wir Flüssigkeit blutroth. Cyanammonium, schon bei 36° si ist zu flüchtig und viel zu wenig beständig, um im S vorkommen zu können. In 4 Th. Wasser muss er völli klar löslich sein.

Geschichte. Hal Ammoniakón bei den Griechen ur ammoniacum bei den Römern bedeutete bis in das XI. hundert Kochsalz. Sal *ar*moniacum, um das Jahr 11 Accon (Saint-Jean-d'Acre im nördlichen Palaestina) eing dürfte wohl Salmiak gewesen sein, der aus vulcanischen dern Hoch-Asiens z. B. vom Demawend, südlich vom Meer, oder vom Tian-Schan stammte. Auf letztere Geg deutet vielleicht die Bezeichnung Sal tartaricum, welch Salmiak in frühester Zeit gegeben worden zu sein schein

Unter den arabischen Chemikern des IX. Jahrhu hatte schon Geber Salmiak vermittelst gefaultem Urir Kochsalz (Sal commune) dargestellt, später wurde z. Aegypten Salmiak gewonnen, indem man den bei der brennung von Kameelsmist gesammelten Russ, welcher A niumcarbonat und wohl auch schon Salmiak enthält, mit salz der Sublimation unterwarf. 1609 wurde dieses Ver in Venedig durch Alessandro Cadena eingeführt, welche Cairo erlernt hatte.

Giovanni Battista Porta hatte 1558 in den phlegrä Feldern bei Neapel Salmiak bemerkt; Boyle zeigte 1611, durch Aetzkali „flüchtiges Laugensalz" aus Salmiak in F gesetzt werde, und Angelus Sala verband das flüchtige La salz (Ammoniak) mit Salzsäure zu Salmiak, durch welche le Bezeichnung gegen Ende des XVII. Jahrhunderts de Armenien hinweisende Namen Sal armeniacum verdrängt w

Geoffroy vermuthete 1720, der Salmiak bestehe

Säure und 15 Th. flüchtigem Laugensalze. BUCHOLZ
ımte um das Jahr 1810 das Ammoniak zu 31, die Salz-
zu 69 pC. 1756 wurde Salmiak in England, 1759 auch
ıunschweig und 1777 in Magdeburg fabricirt.

ISALMIAK. — AMMONIUM CHLORATUM FERRATUM.

)arstellung. Nach Pharmacopoea Germanica werden in
Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne ge-
:

Salmiak	1600	Theile
Eisenchloridlösung	300	„
Wasser	3200	„

aber zweckmässiger, das Wasser wegzulassen.

ı 300 Th. der Eisenchloridlösung sind enthalten $44,_{9}$ Eisen
$5,_{6}$ Th. Chlor, zusammen $130,_{5}$ Th. Der Abdampfungs-
and wird also $1600 + 130,_{5} = 1730,_{5}$ Theile betragen,
procentisch bestehen aus: Salmiak $92,_{46}$ und Eisenchlo-
$,_{4}$. Er ist ein gelbröthliches zerfliessliches krystallinisches
, das sich in Wasser leicht und vollständig auflöst und
reagirt. Mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit seiner
dtheile (§ 209 und 314) wird das Präparat am besten
lange vorräthig gehalten.

almiak und Eisenchlorid können zu schön rothen zer-
hen Krystallen $Fe Cl^3, 2 NH^4 Cl + OH^2$ vereinigt wer-
orin das Eisenchlorid $56,_{5}$ pC beträgt.

rüfung. Es ist festzustellen, dass das Präparat nicht
hlorür enthält, in verdünnter Lösung also mit Ferrid-
ılium nicht einen blauen Niederschlag gibt. Ausserdem
er Eisengehalt durch Ausfällung des Ferrihydroxyds mit
niak bestimmt werden; das geglühte Eisenoxyd soll
betragen, wenn das Präparat völlig trocken war, was
elten der Fall sein wird.

eschichte. BASILIUS VALENTINUS unterwarf calcinirten
mit Salmiak der Sublimation und musste wohl in dem
t, dessen Zerfliesslichkeit er hervorhob, Eisensalmiak er-
haben.

§ 210. AMMONIUMSULFAT. — AMMONIUM SULFURIUM.

Vorkommen. Krystallisirtes Ammoniumsulfat finde si nicht selten als vulcanisches Product, z. B. in Toscana a B gleiter der Borsäure (p. 548) und wird von den Miner ge als *Mascagnin* bezeichnet.

Darslellung. Ammoniumsulfat wird aus dem Gas sse in derselben Art gewonnen wie der Salmiak, mit dem ite schiede, dass Schwefelsäure statt der Salzsäure zur Anwe un kommt. Das zur Reinigung des Gases dienende LAMIN ch Gemisch von Eisenoxydhydrat, Gyps und Kalk bindet er dies ätzendes und kohlensaures Ammoniak in Form von S fa welches durch Auslaugen gewonnen wird. Das rohe A no niumsulfat lässt sich durch Digestion seiner Auflösung m Thierkohle entfärben oder auch durch Rösten in mä ge Hitze, welche färbende Stoffe zersetzt ohne das Salz selb an zugreifen.

Zusammensetzung.

SO^4	96	oder	SO^3	80	60,6
$2\,NH^4$	36		$2\,NH^3$	34	25,8
			OH^2	18	13,6
$SO^4(NH^4)^2$	132			132	100,0

Eigenschaften. Die ansehnlichen Krystalle des Ammo ium sulfates, von 1,766 spec. Gew. bei 3,9°, gehören dem om bischen System an und stimmen in dieser Hinsicht gena mi dem Kaliumsulfat überein. Sie schmelzen bei 140° unter sta en Schäumen und Spritzen und Entwickelung von Ammoniak vo ungefähr 280° an geben sie auch Wasser und Stickgas us indem sich zugleich Sulfat und Sulfit sublimirt. In de be Salmiak angedeuteten Weise in der Platinschale erhitzt er das Ammoniumsulfat gleichfalls saure Dämpfe, doch we ge auffallend als der Salmiak; bei Rothgluth durch ein Roh ge- trieben, zerfallen die Dämpfe des Sulfates zum Theil in Schw fel, Stickstoff und Wasser: $SO^4\,2\,NH^4 = 4\,OH^2 \cdot 2\,N \cdot S$.

Bei 15° löst sich das Sulfat in 1,3 Th. Wasser auf, bei 100° in 1,02, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung ist neutral und schmeckt widerlich salzig. 75 Theile des Su es bringen mit 100 Th. Wasser von 13,2° eine Abkühlung auf 6,8° hervor. Beim Kochen einer Auflösung von Ammon m- sulfat entweicht etwas Ammoniak.

us der Auflösung des neutralen Salzes in warmer con-
ter Schwefelsäure krystallisirt in der Kälte das primäre
aure Salz $SO^4.NH^4.H$ in schönen rhombischen Prismen
. Ferner sind auch die Salze $(SO^4)^2H(NH^4)^3$ und
$H^4(NH^4)^2$ krystallisirbar.

hwefelsäure-Anhydrid und Ammoniak liefern das dem
niumcarbaminat (§ 212) entsprechende Sulfaminat
$NH^4.NH^2$.

rüfung. Die Abwesenheit von Chlorammonium und
umatischen Stoffen ist nachzuweisen.

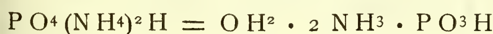
schichte. Ammoniumsulfat wurde 1595 von Libavius
ellt und seit 1667 von Glauber empfohlen, daher Sal
m Glauberi genannt; als Arzneimittel fand es am Schlusse
/II. Jahrhunderts häufig Anwendung.

§ 211. AMMONIUMPHOSPHAT. — AMMONIUM PHOSPHORICUM.

rstellung. Man dampft officinelle Phosphorsäure auf
r die Hälfte ein, lässt sie auf 40 bis 50° abkühlen und
ach und nach kleine Stückchen von Ammoniumcarbonat
lange sie sich unter deutlichem Aufbrausen lösen. Die
keit erhält man auf der erwähnten Temperatur, bis sie
ehr sauer reagirt und setzt sie hierauf zum Krystallisiren
Kälte. Die Krystalle werden nach dem Abtropfen an
ft bei höchstens 30 bis 40° getrocknet und gut ver-
en aufgehoben.

sammensetzung.			
	P^2O^5	142	53,8
	$4NH^3$	68	25,8
	$3OH^2$	54	20,4
	$2PO^4(NH^4)^2H$	264	100,0

genschaften. Dieses Salz, secundäres oder Diammonium-
t, schiesst in grossen monoklinischen Säulen von 1,64
an, welche an feuchter Luft leicht Ammoniak verlieren.
Hitze zerfallen sie unter anfänglichem Schmelzen der
che nach in Metaphosphorsäure, Ammoniak und Wasser:



$$PO^4(NH^4)^2H = OH^2 \cdot 2NH^3 \cdot PO^3H$$

Die Metaphosphorsäure hält sehr hartnäckig etw A moniak zurück und verflüchtigt sich schliesslich in starke Glü hitze mit demselben.

Das Salz löst sich unter Abkühlung in 4 Th. kaltem ass und erfordert weniger in der Wärme, doch geht hierb se bald Ammoniak weg und die ursprünglich alcalische su wird sauer, indem sich das primäre Salz $PO^4(NH^4)H^2$ ild dessen tetragonale Krystalle schwieriger löslich sind, als d secundären Phosphates und sauer reagiren.

Die Auflösung des officinellen oder Diammoniumpho hat schmeckt kühlend und nicht unangenehm salzig; durch Ve geist wird das Salz niedergeschlagen. Löst man es in s ke Ammoniak bei 40° bis zur Sättigung auf, so krys llis beim Erkalten das tertiäre Salz oder Triammoniumph sph $PO^4(NH^4)^3 + 3OH^2$, welches an der Luft sehr leic A moniak verliert. Das Diammoniumphosphat ist das stä digste dieser Salze und findet sich sogar in gewissen an sorten.

Prüfung. Nachdem Phosphorsäure und Ammoniak de Präparate nachgewiesen sind, ist es namentlich auf Arse (w bei Phosphorsäure p. 535 angegeben), Metalle, Schwef äu und Salzsäure zu prüfen. Reagirt die Auflösung alcalis, ist wohl das Monoammoniumsalz ausgeschlossen, nicht al d tertiäre Salz, dessen Zusammensetzung in Betreff des Pho ho säuregehaltes sehr wesentlich von dem des officinellen Di m niumphosphates abweicht; es enthält nämlich:

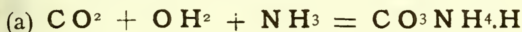
P^2O^5	142	34,97
$6NH^3$	102	25,12
$9OH^2$	162	39,91
	406	100,00

Um zu entscheiden, ob das Präparat beträchtliche M ge dieses Salzes enthält, müsste man ersteres mit der vier he Menge frisch geglühten Bleioxyds genau mengen und g he Die Gewichtszunahme des Bleioxyds ist auf Rechnung der os phorsäure zu setzen und muss, wie die Zusammensetzung hr bei dem officinellen Salze weit mehr betragen. Bei der Ver änderlichkeit der Ammoniumphosphate, bei der Leicht eit womit eines in das andere übergeht, versteht es sich, da di angedeutete Prüfung nicht mit aller Schärfe ausgeführt w den darf, um so weniger, als auch wohl ein Gehalt an tert en Salze kaum zu beanstanden sein wird.

§ 212. AMMONIUMCARBONAT.

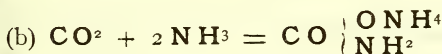
rkmomen. Die Verbindung $CO^3.NH^4.H$, nicht das offici- arbonat, findet sich in rhombischen Krystallen in geringer im Guano.

ildung. Wenn man ein Gemenge von 2 Volum Kohlen- nhydrid und höchstens 3 Vol. Ammoniak bei Gegenwart asserdampf abkühlt, so bildet sich das officinelle Salz enso, wenn man irgend eines der andern Carbonate arbaminate des Ammoniums mit Wasser rasch erhitzt. Volumina Kohlensäure-Anhydrid, Wasserdampf und iak verdichten sich hingegen zu Monoammoniumcarbonat oder primärem Carbonat):



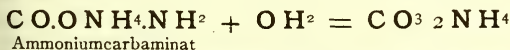
$$\text{(a)}\ CO^2 + OH^2 + NH^3 = CO^3NH^4.H$$

irken Kohlensäure-Anhydrid und trockenes Ammoniak ander, so entsteht immer nur carbaminsaures Am- :



$$\text{(b)}\ CO^2 + 2NH^3 = CO\left\{\begin{matrix} ONH^4 \\ NH^2 \end{matrix}\right.$$

e eigentliche Kohlensäure, welche nicht darstellbar ist, nach der Formel $HO - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH$ zusammengesetzt sein; man sich darin die eine Hydroxylgruppe durch Amid rsetzt und den Wasserstoff der andern durch Ammonium, teht eben jenes Ammoniumcarbaminat, welches durch in das wenig beständige Diammoniumcarbonat über- wird:

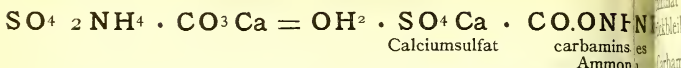


$$\underset{\text{Ammoniumcarbaminat}}{CO.ONH^4.NH^2} + OH^2 = CO^3\,2NH^4$$

i der trockenen Destillation thierischer Stoffe treten Be- gen ein, welche den Gleichungen (a) und (b) entsprechen; ammensetzung des in dieser Art dargestellten Ammonium- ates, welches früher unter dem Namen ***Hirschhornsalz*** Handel kam, ist der Hauptsache nach auszudrücken durch mel $2(CO^3NH^4.H) + CO.ONH^4.NH^2$.

rstellung. Man erhitzt in gusseisernen Retorten Am-

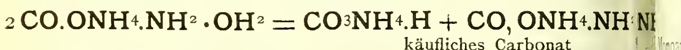
moniumsulfat oder auch Salmiak mit gepulvertem Calcium-carbonat:



$SO^4\ 2NH^4 \cdot CO^3Ca = OH^2 \cdot SO^4Ca \cdot CO.ONH^4.NH^2$

Calciumsulfat — carbaminsaures Ammonium

Das carbaminsaure Ammonium wird in bleiernen Vorlagen aufgefangen und unter Wasserzusatz aus eisernen Pfannen in Bleigefässe sublimirt, in welchen sich krystallinische Krusten des Ammoniumcarbonates ansetzen. Der hierbei stattfindende Vorgang könnte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



$2\,CO.ONH^4.NH^2 \cdot OH^2 = CO^3NH^4.H + CO.ONH^4.NH^2\ NH^3$

käufliches Carbonat

Es scheint jedoch, dass bei der Fabrication eine entsprechende Ammoniakentwickelung nicht zu beobachten ist.

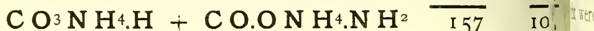
Wo die Barytindustrie entwickelt ist, kann es vortheilhafter sein, Ammoniumcarbonat aus Salmiak und Baryumcarbonat darzustellen; das Chlorbaryum findet leichter Verwendung als das Chlorcalcium:



$2\,NH^4Cl \cdot CO^3Ba = OH^2 \cdot BaCl^2 \cdot CO.ONH^4.NH^2$

Zusammensetzung.

	$3\,NH^3$	51	3…
	$2\,CO^2$	88	5…
	OH^2	18	1…
$CO^3NH^4.H + CO.ONH^4.NH^2$		157	10…



Hiernach erscheint das Salz als eine Verbindung von Monoammoniumcarbonat mit Carbaminat.

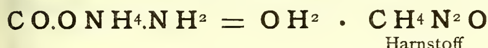
Die Zusammensetzung des sogenannten anderthalbkohlensauren Ammoniums, für welches das jetzt im Handel vorkommende Ammoniumcarbonat früher gehalten wurde, unterscheidet sich ganz wesentlich:

	$4\,NH^3$	68	25…
	$3\,CO^2$	132	48…
	$4\,OH^2$	72	26…
$2\,(CO^3NH^4.H) + CO^3(NH^4)^2 + OH^2$		272	100…

Eigenschaften. Das jetzt allein fabrikmässig dargestellte erstere Salz bildet krystallinische, stark nach Ammoniak riechende, bald durchsichtige, bald mehr porzellanartige Massen. Zur Auflösung erfordern sie bei 15° 4 Th., bei 65° nur 1½ Th. Wasser. Wenn man 30 Th. des gepulverten Salzes mit 100 Th. Wasser von 15,3° mischt, so sinkt das Quecksilber

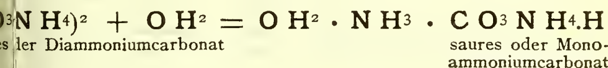
uf 3,2°. Durch Weingeist von 0,830 sp. Gew. wird das die beiden oben angedeuteten Bestandtheile zerlegt, in-rbaminat in Lösung geht und das Monoammoniumcar-ırückbleibt.

Carbaminat bildet grosse, nach Ammoniak riechende iche Krystalle, welche bei 60° ohne zu schmelzen in iure-Anhydrid und Ammoniak zerfallen und im geschlos-ohr bei 135° Harnstoff (Carbamid) $CO\left\{\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right.$ liefern:



$$CO.ONH^4.NH^2 = OH^2 \cdot \underset{\text{Harnstoff}}{CH^4N^2O}$$

Monoammoniumcarbonat (saures Ammoniumcarbonat, Carbonat oder Bicarbonat) kann in grossen rhombi-rystallen von 1,57 sp. G. erhalten werden, wenn man öhnliche Carbonat in wässeriger Lösung mit Kohlen-ttigt. Sie riechen nicht nach Ammoniak, sind bei ge-er Temperatur unveränderlich, zerfallen aber bei 60° in CO^2, NH^3 und OH^2 und lösen sich bei 15° in 8 Th. Wasser, nicht in Weingeist. Dieses Salz ist ändigste Ammoniumcarbonat; stellt man das neutrale iammoniumcarbonat $CO^3(NH^4)^2 + OH^2$ dar, indem käufliche Salz mit starkem Ammoniak digerirt und die in verschlossener Flasche erkalten lässt, so schiessen von letzterer Zusammensetzung an, welche aber an der ht werden und zerfallen:



$$\underset{\text{ler Diammoniumcarbonat}}{O^3(NH^4)^2 + OH^2} = OH^2 \cdot NH^3 \cdot \underset{\text{saures oder Monoammoniumcarbonat}}{CO^3NH^4.H}$$

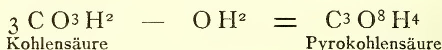
fabrikmässig dargestellte Carbonat verdampft bei 60° t und liefert im geschlossenen Rohr bei 130° etwas . An der Luft verliert es allmählich unter Auflocke-bis 44 pC Kohlensäure-Anhydrid und Ammoniak und t im wesentlichen krystallinisch-pulveriges Monoammo-onat $CO^3.NH^4H$. Die Lösung des käuflichen Salzes ı. Wasser von 65° gibt beim Erkalten ebenfalls Kry-s Monocarbonates; dergleichen werden auch durch aus der wässerigen Lösung gefällt. Erwärmt man die Lösung des gewöhnlichen Ammoniumcarbonates, so es schon bei 47° Gas zu entwickeln, bei 75° geht ensäure, von 85° an auch Ammoniak weg, und nach em Kochen findet sich kein Salz mehr in der Flüs-

Das schon erwähnte, früher nach andern Methoden g[ew]onnene *Hirschhornsalz* kann als eine Verbindung des gegen[wä]rt[ig] fabricirten Carbonates mit Monoammoniumcarbonat betr[ac]ht[et] werden:



$$CO^3.NH^4.H + (CO^3.NH^4.H + CO.ONH^4.NH^2)$$

oder $C^3O^8(NH^4)^4$. Diese einfachere Formel erlaubt, da[s] Sa[lz] auf eine vierbasische Pyrokohlensäure oder Anhydrokohle[ns]äur[e] $C^3O^8H^4$ zurückzuführen, welche aus der Zusammenlag[er]un[g] dreier Molecüle der gleichfalls hypothetischen eigentlichen K[oh]le[n]säure unter Austritt von Wasser entstehen könnte:



$$\underset{\text{Kohlensäure}}{3\,CO^3H^2} - OH^2 = \underset{\text{Pyrokohlensäure}}{C^3O^8H^4}$$

Das Pyrocarbonat schmilzt beim Erwärmen, bevor e[s] sic[h] zersetzt.

Prüfung. Das Ammoniumcarbonat soll harte, [du]rch[-] scheinende Massen von krystallinisch faserigem Gefüge da[r-] stellen und darf nur in der Oberfläche mit etwas [M]on[o-] ammoniumcarbonat bestäubt sein. Bei ungenügendem Ve[r-] schlusse geht diese Umwandlung tiefer und erstreck[t] si[ch] schliesslich auf die ganze Masse.

Das Monoammoniumcarbonat besteht aus:

NH^3	17	21,5
CO^2	44	55,7
OH^2	18	22,8
$CO^3NH^4.H$	79	100,0

Wenn es in gelinder Wärme zerfällt, so kann es in [F]or[m] von Kohlensäure-Anhydrid und Ammoniak 77,2 pC seine[s] G[e-] wichtes Gas liefern. Das richtig beschaffene Ammoniumca[rb]ona[t] hingegen müsste nach der p. 576 angeführten Zusammens[etz]un[g] schon 88,5 pC Kohlensäure und Ammoniak, also ein we[it] be[-] trächtlicheres Volum Gas geben, wenn es in gleicher [W]eis[e] zerfiele; es verdampft aber sogar schon von 60° ab als G[an]zes. In der Feinbäckerei wird daher dieses Carbonat dem [Ba]ck[-] werke zugesetzt, um es äusserst porös zu machen. [Es] is[t] einleuchtend, dass zu diesem Zwecke in der That das f[abr]ik[-] mässig dargestellte gewöhnliche Carbonat den Vorzug ve[rdi]en[t] und dass ein Gehalt von Monoammoniumcarbonat, w[elc]he[r] durch Verwitterung entsteht, seine Brauchbarkeit zu [dies]em Zwecke vermindert.

Lösung des Ammoniumcarbonates soll klar, farblos und npyreumatischen Geruch sein, auch wenn man sie mit rsäure neutralisirt. Nach anhaltendem Kochen der Auf- des Carbonates unter mehrmaliger Erneuerung des , bis es keine alkalische Reaction mehr zeigt, soll sich beim Verdunsten im Wasserbade kein Rückstand eiben. Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung ist auf äure-Anhydrid, Blei, Eisen und andere Metalle, Salz- id Schwefelsäure zu prüfen.

yreumatisches Ammoniumcarbonat. — Ammonium carbonicum pyrooleosum.

ursprünglich aus thierischen Stoffen durch trockene on erhaltene Ammoniumcarbonat oder Hirschhornsalz übel riechenden Stoffen verunreinigt, welche bei Oleum foetidum § 168 erwähnt sind. Wurde auch das Hirsch- ziemlich weiss erhalten, so nahm es doch an der Luft bbraune Farbe an, wie jenes Thieröl selbst. Heutzu- d kaum mehr solches Hirschhornsalz dargestellt, son- tt dessen das oben beschriebene reinere Carbonat ge- Zu einzelnen Zwecken, wie z. B. bei der Herstellung ior ammonii succinici wird gewohnheitsmässig dennoch Thieröl getränktes Ammoniumcarbonat vorgezogen. raxis wird dasselbe bereitet durch Zerreiben von 32 Th. umcarbonat mit 1 Th. Thieröl. Das anfangs kaum Gemisch wird selbst in gut verschlossenem Gefässe un. Die Menge des Öles erscheint zu beträchtlich, sselbe z. B. bei der Verwendung des Präparates zu mmonii succinici und Liquor ammonii carbonici pyro- cht in Lösung bleibt.

chichte (vergl. Geschichte des Ammoniaks). RAIMUNDUS erhielt im XIII. Jahrhundert aus gefaultem Harn durch iren des flüssigen Antheils ein Sublimat von „Sal d. h. Ammoniumcarbonat. Auch BASILIUS VALEN- emerkte das Auftreten desselben („Spiritus salis im Helme des Destillationsgefässes, worin er Sal um (Salmiak) und Oleum tartari (Kaliumcarbonatlösung) Noch bei GLAUBER hiess das Ammoniumcarbonat volatilis salis armoniaci. Je nachdem man diese oder rstoffe zur Darstellung des Salzes benutzte, hielt man

es für specifisch verschieden, daher der Ruf des Hirscor salzes; erst DOSSIE wies 1758 die Uebereinstimmung e Präparate nach.

XVII. LITHIUMSALZE.

---

§ 213. LITHIUMCARBONAT. — LITHIUM CARBONIC

Vorkommen des Lithiums. Dasselbe ist im Mineral und in der organischen Natur sehr verbreitet, doch nir in grösserer Menge vorhanden. *Triphyllin*, Lithiumpho mit Phosphaten des Eisens und Mangans, und *Amblygonit* ähnliche Verbindung von Phosphaten des Aluminiums un triums, enthalten bis über 4 pC Lithium. Um die Hälfte we Lithium findet sich durchschnittlich in feldspatartigen Mine welche aus Aluminiumsilicat und Silicaten des Kaliums, Nat und Lithiums bestehen, z. B. im *Spodumen* (Triphan) *Petalit.* Nicht reichhaltiger pflegt der Lithiumglimmer *Lepidolith* zu sein, welcher jedoch z. B. bei Rozena in Mä so wie in Böhmen massenhaft auftritt. Spuren von Li sind in sehr vielen, vielleicht den meisten Gesteinen, Salzla Gewässern und Salzsolen nachzuweisen. Das Mineralw von Birresbronn in der Eifel enthält in 10 000 Th. über Lithiumcarbonat; auch in den böhmischen Mineralqueller denjenigen von Baden-Baden sind nicht minder ansehr Mengen Lithium vorhanden. Aeusserst beschränkt ist Lithiumgehalt des Meeres und einzelner Meteorsteine.

Das Gedeihen von Pflanzen (in deren Asche Spuren Lithium allerdings häufig vorkommen) wird durch reichli Zufuhr von Lithiumsalzen beeinträchtigt.

Darstellung. Je nach ihrer Zusammensetzung und äus Beschaffenheit können die lithiumhaltigen Mineralien in schiedener Weise verarbeitet werden. Der am meisten ben Lepidolith, ungefähr zur Hälfte aus Kieselsäure bestehend, z. B. im Flammenofen geschmolzen, noch heiss mit Wa besprengt, worauf er sich leicht in feinstes Pulver verwar lässt. Dieses erwärmt man in Bleipfannen mit gleich

elsäure von $1{,}_{83}$ spec. Gew., kocht nach einem Tage
sse mit viel Wasser aus, entzieht der Kieselsäure ver-
bleierner Filterpressen die Salzlösung möglichst voll-
und dampft sie auf $1{,}_{38}$ spec. Gew. ein. Nach dem
n krystallisiren die Alaune des Rubidiums und Caesiums
iig Kaliumalaun aus; Lithium, unfähig einen Alaun zu
bleibt gelöst. Auf Zusatz von Pottasche fällt alsdann
ılaun als Krystallmehl heraus und durch Neutralisation
dünnter Pottaschelösung in der Wärme wird die Thon-
ınz beseitigt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Ein-
ı Kali und das meiste Natron in Form wasserfreier
ab und aus der abgegossenen Flüssigkeit kann endlich
Sodalösung unreines Lithiumcarbonat gefällt werden.
ch in Lösung bleibt, wird durch phosphorsaures Natrium
Wärme niedergeschlagen. Das rohe Lithiumcarbonat
lelt man vermittelst Kalk in derselben Weise in Lithium-
d wie das Natriumcarbonat (vergl. p. 457) und ebenso
osphat des Lithiums durch Glühen mit Aetzkalk. Das
hydroxyd wird mit Wasser ausgezogen, eingedampft und
ich wieder vermittelst einer Auflösung von verwittertem
carbonat als kohlensaures Lithium ausgefällt. Das
hydroxyd lässt sich mit wenig Wasser, hierauf mit
ist wegwaschen.

sammensetzung.					
C	12				
3 O	48	oder	CO^2	44	$59{,}_5$
2 Li	14		Li^2O	30	$40{,}_5$
CO^3Li^2	74			74	$100{,}_0$

n Lithium kommt nächst dem Wasserstoffe das niedrigste
wicht zu; addirt man es zu dem des Kaliums und theilt
ıma durch 2, so erhält man 23, die Atomgewichtszahl
riums. — Das specifische Gewicht des Lithiums ($0{,}_{593}$)
ıger als das irgend eines andern festen Körpers.

§ 214.

enschaften. Das Lithiumcarbonat ist ein luftbeständiges
es oder undeutlich krystallinisches Pulver von $2{,}_{11}$ spec.
ei $17{,}_5°$, welches zur Auflösung 130 Th. Wasser be-
l bei Siedhitze nicht erheblich reichlicher aufgenommen
Die kochend gesättigte Auflösung trübt sich beim Er-
ben so wenig wie die in der Kälte dargestellte beim
. Bei freiwilliger Verdunstung einer kaltgesättigten

Auflösung bleiben microscopische Kryställchen zurück, w
entweder gut ausgebildet oder zu dichten Büschelchen
wachsen sind; sie fühlen sich erdig an und haften fest an
fässe. Auf Zusatz von Alcohol, selbst bei sorgfältiger U
schichtung liefert die Lösung des Lithiumcarbonates nur
amorphen Niederschlag, welcher wie das krystallisirte
immer wasserfrei ist. Sättigt man Wasser bei gewöhn
Temperatur mit Kohlensäure, so vermögen 20 Th. der Fl
keit schon 1 Th. Lithiumcarbonat aufzulösen; das Monolit
carbonat $CO^3 Li H$ ist aber nicht in fester Form zu erhal

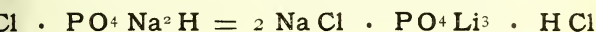
Lithiumcarbonat schmilzt schon im Glasröhrchen i
einfachen Weingeistflamme mit Leichtigkeit, entwickelt l
Kohlensäure, greift das Glas sehr stark an und verbindet
damit zu einer in Wasser und Säure nicht mehr vollständi
lichen Fritte. Die Carbonate des Kaliums und Natrium
weichen unter diesen Umständen noch nicht.

Im Platinlöffel schmilzt das Lithiumcarbonat und er
beim Erkalten zu grossen, schön glänzenden Krystalltafeln
Verbindung von Lithiumoxyd mit Carbonat, welche aus de
weder Wasser noch Kohlensäure anzieht und sich in W
langsam, ohne erhebliche Erhitzung auflöst. Bei anhalte
Schmelzen bildet sich am Rande des Platingefässes gelbe
thium-Platinoxyd. Auch Silber wird von schmelzendem Lit
carbonat, nicht aber durch die Carbonate und Hydroxyd
Kaliums und Natriums, stark angegriffen.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser gibt das Lit
carbonat Kohlensäure aus, welche vermittelst heiss gesätt
Kalkwasser nachzuweisen ist. Dass ein Theil des Carbo
hier beim Lithiumhydroxyd übergegangen, zeigt sich, wenn
die vom ungelösten Carbonat abgegossene Flüssigkeit mit
überschüssigem Chlorbaryum schüttelt und vom niedergefal
Baryumcarbonat abfiltrirt. Durch das Lithiumhydroxyd
eine entsprechende Menge Baryumhydroxyd freigemacht, we
alkalisch reagirt, während das Carbonat sich mit Chlorba
umsetzend seine alkalische Beschaffenheit verliert. Es
daraus, dass sich beim Abdampfen einer Carbonatlösung
etwas Lithiumhydroxyd beimischen kann. Dieses Verhalten
Lithiumcarbonates entspricht dem des Magnesiumcarbonat

Die Auflösung des Lithiumcarbonates schmeckt nicht
niger alkalisch als eine Sodalösung von gleicher Concentra
das trockene Salz zeigt keinen stärkern Geschmack. Dem
fate des Lithiums geht die Bitterkeit ab; es schmeckt nich
angenehm salzig; Chlorlithium nähert sich in dieser Hin
mehr dem Kochsalze. Die Lithiumsalze sind in grössern G
entschiedener giftig als die Kaliumsalze.

e gesättigte wässerige Auflösung des Lithiumcarbonates
rch Alcohol getrübt; Natriumphosphat (§ 223) erzeugt
erst nach einem Tage, sogleich beim Erwärmen, einen
ch krystallinischen Niederschlag. Durch arsensaures Na-
s $O^4 Na^2 H + 12 O H^2$ wird in der Wärme, nicht in der
in körniger Niederschlag hervorgerufen. Andere Lithium-
verden bei angemessener Concentration sogleich durch
enat und Phosphat getrübt und geben ein saures Filtrat,
nach genauer Sättigung mit Natronlauge oder Ammo-
ch mehr Phosphat oder Arsenat fallen lässt:



: in diesen Reactionen liegende Uebereinstimmung des
s mit dem Magnesium erstreckt sich jedoch nicht auf
halten zu arseniger Säure. Arsenigsaures Ammonium
in Lithiumsalzen keinen Niederschlag, wohl aber in den
umlösungen.

den meisten Beziehungen verhält sich das Lithiumcar-
wie die Carbonate des Kaliums und Natriums; durch
lorid, Ueberchlorsäure, Weinsäure, Pikrinsäure, Kalium-
iat, Siliciumfluorwasserstoffsäure $Si Fl^6 H^2$, werden je-
thiumauflösungen nicht getrübt. Dagegen werden con-
: Wasserglaslösungen durch Lithiumcarbonat gefällt,
er durch die leichter löslichen Lithiumsalze. Das Car-
rzeugt in Brechweinstein eine Trübung.

alkalische Wirkung des Lithiumcarbonates ist, seiner
ı Löslichkeit wegen, in manchen Fällen weniger ener-
s die der beiden andern Alkalicarbonate. Wenn man
Vismutoxyd oder das officinelle Nitrat mit wässeriger
ng von Traubenzucker oder Milchzucker kocht, so
t es sich, sobald eine geringe Menge der Carbonate
droxyde des Kaliums und Natriums zugegen ist (p. 225);
rbonate und dem durch Glühen desselben erhaltenen
des Lithiums kommt dieses Vermögen nicht zu.

Carbonat und andere Salze des Lithiums, auf Platin-
die Flamme gebracht, ertheilen derselben eine schön
rbe, die sich von der durch Strontium hervorgerufenen
nterscheiden lässt. Natriumsalze verdecken die Lithium-
betrachtet man sie jedoch durch eine blaue Glastafel
ı mit Indigolösung gefülltes Glas, so tritt das Lithium-
ı hervor.

man ein Gemenge der Carbonate des Lithiums und
so verflüchtigt sich erst das letztere mit der ihm
schön violetten Farbe und zuletzt beobachtet man die
othe Lithiumfärbung in ganzer Reinheit. Wenn man

durch grüne Flüssigkeiten nach den durch Kalium und L ium gefärbten Flammen sieht, so findet man sie nur gelblich de äusserst blass lila bei Anwendung von Kupferchlorid, N kel chlorür, Chlorophyll, während das Roth des Strontiums ch ausgelöscht wird. Andere grüne Flüssigkeiten hingegen er mögen wohl die violette Kaliumflamme zu entfärben o i blasses lila abzuschwächen, lassen aber das Lithiumroth er ändert durch. So verhält sich die Auflösung des K im manganates, die beim Uebergiessen von Permanganat mit tz natron entsteht und noch mehr die Auflösung des Chromchl ds welche man erhält, indem man rothes Kaliumchromat in 10 Th Wasser mit etwas Alcohol und Salzsäure erwärmt. Statt er selben dient auch die Auflösung von Chromalaun in 40 Th heissen Wassers, welche in 6 mm dicker Schicht vor ein au dunklem Hintergrunde brennende Gasflamme gehalten rd Führt man eine kaliumhaltige Perle von Lithiumcarbonat di letztere ein, so zeigt sich das Lithiumroth von Anfang an hi deutlich. Die grünen Chromlösungen eignen sich vorzü ich zur Erkennung des Lithiums neben Kalium und Natrium, ob wohl sie die gelbe Flamme des letztern nicht auslös en Cajuputöl lässt trotz seines Kupfergehaltes das Lithiu th durchgehen, nicht das Violett des Kaliums; ebenso verhäl ch das Baldrianöl.

Aus nicht zu sehr verdünnten Lithiumsalzen wird ch die Auflösungen der Carbonate der andern Alcalien ko n saures Lithium gefällt, doch nicht bei Gegenwart von Ammo k salzen, da selbst trockenes Lithiumcarbonat mit Leichti eit z. B. von einer Lösung aufgenommen wird, welche $^1/_{10}$ Sal ak enthält.

Prüfung. An der Platinöse muss das Lithiumcarbon in der Gasflamme leicht zur vollkommen klaren Perle schme n, welche der Flamme eine rothe Farbe ertheilt und sich en h verflüchtigt. Erheblichere Mengen von *Natriumcarbonat* r- den die Flamme gelb färben. Bei Gegenwart von Kal n- carbonat müsste das Präparat feucht sein; *Kaliumsalze* ü r- haupt sind durch Weinsäure zu erkennen. Auch eine Koh n- säurebestimmung, welche vermittelst der bei Dikaliumcarb at § 254 angegebenen Methoden auszuführen ist, gibt Anh s- puncte in Betreff der richtigen Beschaffenheit des Salzes, a es so viel reicher an Kohlensäure ist, als die Carbonate s Natriums und Kaliums. $0,_{74}$ Th. Lithiumcarbonat müssen it $1,_{26}$ Th. Oxalsäure und 13 Th. Wasser von 20° eine klare n- trale Auflösung geben.

Endlich ist das Nitrat, Chlorür und Sulfat des Lithiums

eist löslich. Verwandelt man das zu prüfende Präparat rlithium und trocknet es im Wasserbade, dann über elsäure aus, so muss es mit 20 Th. Weingeist von 0,813 v. unter Zurücklassung eines ganz unbedeutenden Rück- eine klare Lösung geben, welche auch durch Aether etrübt wird.

a sich das Lithiumcarbonat in Wasser klar löst, so kann erunreinigung mit Carbonaten und Oxyden des *Calciums* agnesiums nicht leicht vorkommen. Um auf *Magnesium* en, bedient man sich des Natriumphosphates, welches in lte auch nach einigen Stunden keinen Niederschlag in carbonat hervorruft, so wie des arsenigsauren Ammo- s. oben). In neutralen schwefelsäurefreien Lithiumsalzen Baryumhydroxyd keine Fällung, wohl aber bei Gegen- on Magnesium. Kalk und Calciumsalze, Salze des s und Strontiums werden aufgefunden, wenn man das carbonat in Schwefelsäure auflöst.

schichte. ARFVEDSON fand 1817 im Laboratorium ERZELIUS den Petalit der schwedischen Eisengrube s einem Doppelsilicat des Aluminiums und eines Alkali- bestehend. Da die Sulfatlösung des letztern weder Veinsäure, noch durch Platinchlorid niedergeschlagen konnte und die Rechnung auch nicht mit der Annahme riumsulfat stimmte, so schloss ARFVEDSON auf ein neues welches von BERZELIUS mit Bezug auf das Rohmaterial steinern) benannt wurde. Der Entdecker stellte auch die auffallenden Eigenthümlichkeiten des Lithiumcar- fest, hob hervor, dass es Platin angreife und wies Lithium nach im Spodumen und Lepidolith von Utö. EL fand es 1820 im Spodumen aus Tirol; C. G. GMELIN, 1818 die Rothfärbung der Flamme durch das neue ntdeckte, traf es im Lepidolith von Rozena in Mähren, US 1825 in den böhmischen Mineralquellen. Bei der hung der alkalischen Wirkung des Lithiumcarbonates IPOWITZ 1843, dass es Harnsäure (1776 von SCHEELE einsäure, Acidum *lithicum*, genannt) leichter zu lösen als gleich verdünnte Lösungen der andern alkalischen te, weshalb es alsbald gegen Harnsteine in Anwendung wurde.

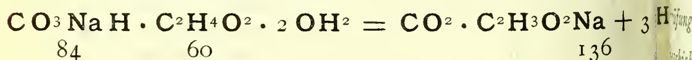
XVIII. NATRIUMSALZE.

---

§ 215. NATRIUMACETAT. — NATRIUM ACETICU

Darstellung. In grösserem Masstabe durch Sät des rohen Holzessigs mit Soda und Abschöpfen des T welcher sich namentlich nach dem Eindampfen zur Kryst tion noch reichlich abscheidet. Das Salz, nochmals in glei kochendem Wasser gelöst und der Krystallisation überl schiesst jetzt nur noch schwach gelblich gefärbt an und vollends gereinigt, indem man entweder die Auflösun Knochenkohle digerirt, oder dasselbe schmilzt. Zu letz Zwecke erhitzt man es unter stetigem Rühren bis ungefähr um das Krystallwasser zu verjagen, in welchem sich das zunächst verflüssigt. Das entwässerte, wieder staubtro Salz wird in einem zweiten gusseisernen Kessel geschm was ebenfalls grosse Aufmerksamkeit erfordert, indem di hitzung möglichst hoch getrieben und durch Umrühren regelmässig geleitet werden muss, um die Theerstoffe zu kohlen oder zu verbrennen. Uebersteigt jedoch die Tempe $315°$ erheblich, so beginnt auch das essigsaure Natrium sich zu zersetzen. Die Schmelze, nach dem Erkalten g liefert ein bei gut durchgeführter Arbeit farbloses und ge loses Filtrat und reines Acetat.

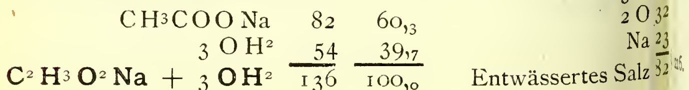
In kleinerer Menge wird dasselbe durch Eintragen Mononatriumcarbonates in erwärmte Essigsäure von 3 dargestellt:



$$CO^3NaH \cdot C^2H^4O^2 \cdot 2\,OH^2 = CO^2 \cdot C^2H^3O^2Na + 3\,H$$
$$\quad 84 \qquad\quad 60 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad 136$$

60 Th. Essigsäure sind enthalten in 200 Th. offici verdünnter Säure.

Zusammensetzung.



	CH^3COONa	82	$60{,}_3$	
	$3\,OH^2$	54	$39{,}_7$	
$C^2H^3O^2Na + 3\,OH^2$		136	$100{,}_0$	Entwässertes Salz

WENZEL hatte schon 1777 den Wassergehalt zu $39{,}_6$ bestimmt.

igenschaften. Das wasserhaltige Acetat bildet mono-
ıe Säulen von 1,4 sp. G., welche in trockener, warmer
erwittern, bei 58° erweichen, sich bei 75° verflüssigen
i 123° das Krystallwasser verlierend als trockenes Pulver
n werden. Dieses schmilzt, einer gleichmässigen Tem-
von ungefähr 300° ausgesetzt, ohne Veränderung und
t in der Kälte krystallinisch. Von 315° ab liefert das
auptsächlich Aceton $CH^3.CO.CH^3$, Methan (Sumpfgas)
nd auf je 2 Vol. des letztern 1 Vol. Kohlensäure, sowie
ckstand mit Kohle gemengtes Carbonat. Das Aceton ist
em aromatischen Geruche kenntlich, verdichtet sich unter-
° und verbindet sich mit Mononatriumsulfit zu Krystallen
$CO.CH^3.SO^3NaH)^2 + OH^2$, welche durch Weingeist
sseriger Lösung gefällt werden können.
ıtwässertes essigsaures Natrium ist im Stande, 7 OH^2
hen, damit eine übersättigte Lösung von 65,4 Th. des
$C^2H^3O^2Na + 3\,OH^2$ in 34,6 Th. Wasser darstellend,
beim Schütteln unter Erwärmung Krystalle von eben
ter Zusammensetzung gibt, die nun jene 34,6 pC Wasser
pfen lassen. 82 Th. entwässertes Salz mit 54 Th. Wasser
^{2}) zusammengebracht, erhitzen sich sehr beträchtlich.
krystallisirtes, wasserhaltiges Salz, gepulvert in 100 Th.
von 10,7° eingetragen, drücken die Temperatur auf
herab. Bei 17° löst sich dasselbe in 2,5 Th. Wasser
r salzig bitterlichen, alcalisch reagirenden Flüssigkeit.
Weingeist von 0,833 sp. Gew. bei 17° und 2 Th. bei
ze vermögen 1 Th. des officinellen wasser- haltigen
aufzunehmen.
Th. Eisessig bei Siedhitze mit 1 Th. entwässerten Acetates
gt, liefern in der Kälte Krystalle $C^2H^3O^2Na + (C^2H^4O^2)^2$,
bei 127° schmelzen und Essigsäure abgeben.

rüfung. Wie bei Kaliumacetat.

schichte. Essigsaures Natrium wurde 1736 zuerst von
EL DU MONCEAU bei seiner Untersuchung des Kochsalzes
31) erhalten, gut krystallisirt und daher seitdem als
foliata tartari crystallisabilis bezeichnet, stellte es
IEYER 1767 dar.

§ 216. KOCHSALZ. — NATRIUM CHLORATUM.

rkommen. Hauptsächlich im Meereswasser und in Salz-
er Binnenländer, welche durch geologische Vorgänge

vom Ocean abgeschnitten worden sind. Durch Austroc derartiger Becken sind die meisten Ablagerungen des *salzes* entsanden.

Im offenen Meere zeigt das Wasser durchschnittlic von 1,026 bis 1,029 bei 17° schwankendes specifisches G und hinterlässt beim Eindampfen und Trocknen gewö 3 bis 4,3 pC festen Rücktand, welcher $^3/_4$ bis $^9/_{10}$ seine wichtes an Chlornatrium enthält, so dass letzteres auf 2 2,8 pC geschätzt werden mag. In der heissen Zone is Wasser salzreicher und noch mehr steigt der Gehalt i geschlossenen gegenwärtigen oder frühern Meeresbecken z. B. in den Bitterseen am Suez-Canal, im Caspi-Meer Todten Meer, deren Wasser wechselnde, oft bis über steigende Mengen Chlornatrium enthält. Andere Meeres besonders in hohen Breiten, sind geringhaltiger; das Wass Ostsee z. B. liefert nur $^1/_3$ bis $1\,^1/_2$ pC Kochsalz, währen Nordsee schon dem Durchschnittsgehalte entspricht. Ein dieselbe Meeresgegend kann überdies noch periodische Sch kungen darbieten. Dasselbe gilt auch mit Rücksicht a Salze, welche das Chlornatrium im Meereswasser begl Folgende Procentzahlen mögen die Mischung des Abdampf rückstandes veranschaulichen, welchen das Wasser der O durchschnittlich liefert:

Chlornatrium	75
Chlormagnesium	9
Magnesiumsulfat	6
Calciumsulfat	5
Chlorkalium	4
Bromnatrium	1

Jodnatrium und zahlreiche andere Salze finden sich in viel kleinern Mengen vor; schon zur qualitativen Nachwe derselben muss die Asche der Meerespflanzen herbeigez werden.

Sehr grosse Unterschiede bietet auch die Zusammenset des Steinsalzes und anderer Salzlager dar. In den unte Schichten der Stassfurter Salzwerke enthalten grosse Salzm nur 1 bis 5 pC Anhydrit und Carnallit $K\,Mg\,Cl^3 + 6\,O\,H^2$ stellenweise finden sich Blöcke reinen Kochsalzes. In den o Schichten mischen sich demselben mehr und mehr der soge ten Abraumsalze (vergl. Magnesiumsulfat § 267) bei.

Gewinnung. I. Durch freiwillige Verdunstung des Me wassers werden in Portugal, so wie an den westlichen südlichen Küsten Frankreichs concentrirte Salzlösungen e ten, welche zunächst ihren Gypsgehalt fallen lassen und

m Stehen in dünner Schicht nahezu reines Kochsalz In den Mutterlaugen häufen sich Chlormagnesium, Natrium-Kaliumsalze, Bromüre an. Das erstere, äusserst zer-ne Salz gibt man wohl immer verloren, gewinnt aber in n Gegenden die übrigen eben genannten Salze.

e Anlagen zur Verdunstung des Meereswassers sind an Küsten sehr einfach, wo man zur Flutzeit ein günstig es Becken füllen kann, welches hoch genug liegt, um isser von da in andere flachere Mulden fliessen zu las-o es sich rasch concentrirt. Am Mittelmeere muss in elung der Flut das Wasser durch Pumpen gehoben Das rohe Salz lässt man an der Luft liegen, um dem ignesium Zeit zu geben, sich aufzulösen; es sickert ich da leicht in den Boden, wo man Sorge trägt, auf en einen rasenartigen Pflanzenwuchs zu unterhalten, auch erlaubt, das Salz schliesslich sehr rein vom Bo-gzuschaffen. Die letzen Reste des Chlormagnesiums nöthigenfalls durch Kalk gefällt und die davon abgezo-ilzlösung in einzelnen Gegenden durch Einkochen zur isation befördert.

Im Norden krystallisirt fast reines Eis aus dem Meeres-so dass man durch wiederholte Benutzung niedriger aturen ebenfalls eine Concentration des Salzes erreichen ch Einkochen solcher Laugen das Salz gewinnen kann. :heint dieses Verfahren nicht in grossem Umfange üblich

Beinahe reines Steinsalz kommt in sehr vielen Gegen-, seltener offen zu Tage tretend, wie z. B. in dem hohen Salzberge zu Cardona, nordwestlich von Bar-in Spanien; meist muss es bergmännisch durch Schächte len gefördert werden. Das Steinsalz ist in der Industrie ausschliessliches Rohmateral für die Gewinnung des ind zur Darstellung der Natriumsalze (vergl. Soda) össter Bedeutung; für die meisten Verwendungen Pharmacie und im Haushalte ist das weniger harte, lösliche, durch Eindampfen erhaltene Salz (Kochsalz) mer.

:ignete Salzauflösungen, Solen, entstehen gelegent-der Natur und werden häufiger künstlich herge-ndem man den Salzlagern Wasser zuführt. Bei nit mindestens 16 Procent Chlornatrium lohnt sich dampfen ohne weiteres; salzärmere müssen zuvor con-werden, was in der bei der Verarbeitung des Meeres-erwähnten Art oder durch Gradiren geschieht.. Letz-steht in möglichst feiner regenartiger Vertheilung der

Sole, welche man in die Höhe schafft und über oder Dornwände oder Leinwanddächer rieseln lässt, wobei der zug im Sommer so viel Wasser wegführen kann, dass nur der Gehalt der Sole 25 pC erreicht, sondern dieselbe einen Theil der Calciumsalze, besonders Gyps, den sog ten Dornstein, fallen lässt. Noch grössere Mengen de unreinigenden Salze scheiden sich beim Einkochen als S und „Pfannenstein" ab, worauf sich bei weiterem Einda in gehämmerten, genieteten Eisenblechpfannen Kochsalzk bilden, welche man herausnimmt und in Körben abtropfen Das zum Küchengebrauche bestimmte Salz wird nach dem tropfen vermittelst Schleudermaschinen oder in erwä Räumen getrocknet und schliesslich gemahlen.

§ 217.

Zusammensetzung.	Na	$23_{,0}$	$39_{,3}$
	Cl	$35_{,5}$	$60_{,7}$
	Na Cl	$58_{,5}$	$100_{,0}$

Eigenschaften. Das Steinsalz ist farblos oder zeigt Verunreinigungen bedingte verschiedenartige Färbungen. ist leicht nach den Würfelflächen spaltbar und kann auch kurzen heftigen Schlägen, welche man darauf führt, den I kaëderflächen entsprechende Risse darbieten. Glühend geschmolzen in kalten Weingeist geworfen, zerfällt es in zende Würfelchen. In Betreff der Härte steht das Ste gleich dem Gyps zwischen Talk und Kalkspat.

Aus den wässerigen Lösungen krystallisirt das Chlorna in Würfeln, welche sich von der Oberfläche nach dem Gr des Gefässes stufenförmig zu nach unten gerichteten hohler ramiden ordnen. Die Gegenwart verschiedenartigster anderer stanzen, z. B. Harnstoff, Borsäure, Aetznatron, Kaliumoxala Kochsalzlösung veranlasst das Chlornatrium vom Würfel ab chendeFormen des regulären Krystallsystems anzunehmen. specifische Gewicht des Kochsalzes in seinen verschiedenen änderungen liegt zwischen $2_{,145}$ und $2_{,240}$.

Besonders klein krystallisirtes Salz verknistert und springt heftig beim Erhitzen, schmilzt dann schon über der fachen Gaslampe und verflüchtigt sich aus offener Platinsc zusehends, weit leichter als Chlorkalium, doch schwieriger Borax und Natriumsulfat. Chlornatrium findet sich daher als vulcanisches Sublimationsproduct. Geschmolzenes Cl

ı verknistert aufs neue geglüht nicht wieder; der Grund
isterns liegt in oft sehr geringen Mengen Wasser, wel-
elbst von anscheinend trockenem Salze zurückgehalten
kann.
Wasserdampf bis zum Beginne der Verflüchtigung er-
Chlornatrium verliert etwas Chlor und wird alkalisch;
e ist auch der Fall, wenn man Bleioxyd mit Kochsalz-
digerirt. Eine am Platindraht erhitzte Kochsalzperle ist
lkalisch.
ıs feuchter Luft zieht das Kochsalz Wasser an und zer-
wenn es Chlormagnesium enthält. Rührt man Kochsalz in
el Wasser, so fällt die Temperatur um ungefähr 3 bis
:; mischt man das Salz mit Schnee, so sinkt die Tem-
leicht um 20°.
s Kochsalz wird aufgelöst bei 0° von $2{,}_{81}$ Th. Wasser,
von $2{,}_{80}$, bei 20° von $2{,}_{79}$, bei 30° von $2{,}_{77}$, bei 100°
; zwischen — 5° und — 10°, wo 1 Th. Salz zur Auf-
ungefähr $2{,}_{9}$ Th. Wasser bedarf, bilden sich leicht mono-
e Krystalle $NaCl + 2OH^2$, welche bei der geringsten
aturerhöhung in Würfel zerfallen. Beseitigt man die
le und setzt die Auflösung noch stärkerer Kälte aus,
ırrt sie zu Krystallen von der Formel $NaCl + 10OH^2$.
te Kochsalzlösung zieht in offenen Schalen aus feuchter
asser an, gibt aber an trockene Luft Wasser ab, ohne
alz auskrystallisiren zu lassen, so dass eine übersättigte
entsteht. Das specifische Gewicht gesättigter Koch-
ng beträgt bei 15° ein wenig mehr als $1{,}_{20}$.
rch Alcohol werden aus wässeriger Kochsalzlösung
hen gefällt; das Salz löst sich wenig in Weingeist
). G.) und erfordert z. B. bei dessen Siedetemperatur
r 100 Th.

üfung. Das zum Küchengebrauche dargestellte, für
ceutische Zwecke vorzugsweise brauchbare Salz kann
ns durch Spuren der Sulfate des Natriums, Calciums
gnesiums, durch Chlormagnesium, Eisenoxyd oder Eisen-
verunreinigt sein. Bei der Darstellung der medicinischen
. diese) ist ein etwas stärkerer Gehalt an Salzen des
s und Magnesiums oder gar der Schwermetalle wegen
ıssalzens unzweckmässig. Die Kochsalzlösung kann
rwärmen mit etwas Soda davon befreit und hierauf mit
re genau neutralisirt werden.
Abwesenheit des Kaliums, Broms, Jods und der Sal-
ıre ist in dem pharmaceutisch zum innerlichen Ge-
bestimmten Kochsalze nachzuweisen. Für derartige

Anwendung empfiehlt sich das reine Steinsalz. Sehr g ng Mengen Jodnatrium und Bromnatrium können durch w ne Weingeist in Lösung gebracht werden, womit man das ein gepulverte Kochsalz wiederholt schüttelt.

Geschichte. (Vergl. Geschichte des Natrons.) Die Uent behrlichkeit des Kochsalzes als Genussmittel, in welcher Eigen schaft es nicht einmal durch Chlorkalium ersetzt werden kann ist schon in sehr früher Zeit erkannt worden und hat im höch sten Alterthum zu ausgedehntem Völkerverkehr den Anlass gegeben. Die Namen des Salzes in den europäischen Spra chen stammen daher vom gleichen Laute ab. In deutschen Ländern waren die Salzwerke des Salzkammergutes und die jenigen von Halle vermuthlich die ersten; in Nauheim in der Wetterau bestanden 1579 bereits Gardirwerke, welche ver muthlich schon früher in Italien angelegt worden sind. Die Salzwerke von Wieliczka und Bochnia, westlich von Krakau sind mindestens seit dem XII. Jahrhundert im Betriebe; Ca on schon seit der Römerzeit.

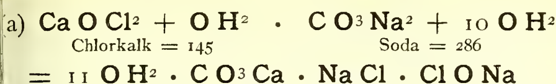
Seit der Erfindung des Sodaprocesses durch Leblanc (§ 231) nimmt das Chlornatrium im chemischen Grossbetriebe eine ausserordentlich wichtige Stelle ein, da eine ganze Gruppe grossartiger chemischer Industriezweige in jener Verarbeitung des Chlornatriums ihren Mittelpunct findet. Als Material zur Gewinnung anderer Natriumverbindungen kommen neben dem Kochsalze andere Natriumsalze, wie das Nitrat und der Kryo lith, nur wenig in Betracht.

Durch die Aufschliessung der ungeheuren norddeutschen Salzlager in der Gegend von Magdeburg und Stassfurt (§ 7) hat die wirthschaftliche Bedeutung des Kochsalzes eine err te ungeahnte Steigerung erfahren.

§ 218. NATRIUMHYPOCHLORIT. — LIQUOR NATRII HYPOCHLOROSI.

Darstellung. Die unterchlorige Säure Cl O H ist nicht haltbar und verbindet sich nur mit Kalium, Natrium, Magnesium, Zink, Kupfer zu ebenfalls nur wenig beständigen Salzen, welche nicht in reinem Zustande darstellbar sind. Die aus dem Chlor kalk (s. § 259) hervorgehende unterchlorige Säure lässt sich an Natrium übertragen, wenn Chlorkalkauflösung mit Soda versetzt wird. Das als *Chlornatron* bezeichnete Filtrat enthält ausser dem Hypochlorit Cl O Na überschüssiges Alkali und Chlornatrium.

ter der Voraussetzung, dass die nachstehende Formel ammensetzung des Chlorkalks richtig ausdrücke, kann setzung in folgender Weise erfolgen:

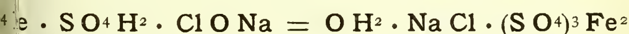

a) $CaOCl^2 + OH^2 \cdot CO^3Na^2 + 10\,OH^2$
Chlorkalk = 145 Soda = 286
$= 11\,OH^2 \cdot CO^3Ca \cdot NaCl \cdot ClONa$

rnach ist nahezu die doppelte Menge Soda mit Chlor- sammenzubringen. Bei der geringen Beständigkeit des lässt sich jedoch eine Formel für denselben nicht gt festhalten und die Soda muss jedenfalls so be- werden, dass sie zur Zersetzung des Chlorkalks t. Wie dieser reagirt auch die Chlornatronflüssig- ner alkalisch; versucht man, sie durch Säuren zu neu- n, so wird unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt. hypochlorit lässt sich daher ebensowenig rein darstellen nleiten von Chlor in Sodalösung; mit der Entwickelung lensäure tritt auch schon Zersetzung der unterchlorigen n. Durch Einwirkung von Chlor auf ätzende Alkalien wohl anfangs Hypochlorit, welches aber alsbald in und Chlorür zerfällt (vergl. Kaliumchlorat):


$$3\,ClONa = 2\,NaCl \cdot ClO^3Na$$

einer zu practischen Zwecken brauchbaren Form erhält s Natriumhypochlorit, wenn 40 Th. guter Chlorkalk) mit 200 kaltem Th. Wasser zerrieben, zu 50 Th. krystal- oda in 100 Wasser gemischt und einiger Ruhe über- erden, worauf man die Flüssigkeit abzieht; sie wird l über 200 Th. betragen, sofern man nicht nachwascht, eine Verdünnung eintreten würde. Ersetzt man die rch 40 Th. Natriumbicarbonat, so setzt sich das Cal- onat viel dichter ab.

n Gleichung (a) oben geht nur die Hälfte des wirk- hlors aus dem Chlorkalk in Form von Hypochlorit in aber 1 Mol. des letztern wirkt eben so stark oxy- ie 2 At. Chlor, wie aus der Vergleichung nachstehen- neln mit den unter Chlorkalk bei (e) angeführten her- ht


$$\ldots e \cdot SO^4H^2 \cdot ClONa = OH^2 \cdot NaCl \cdot (SO^4)^3Fe^2$$

n der Chlorkalk 20 pC wirksames Chlor enthielt, so Rücksicht auf den Wassergehalt desselben und der enommen werden, dass die oxydirende Wirkung von or, welche 40 Theilen jenes Chlorkalkes entspricht, an

ungefähr 330 Th. Flüssigkeit übergeht. 100 Th. derselb sten daher gleich viel wie 2,4 Th. wirksames Chlor, da nommen werden darf, dass der Chlorkalk ziemlich volls und gleichmässig zerlegt ist und kein Chlorat entstand man kann also in der Praxis angeben, das Chlornatron halte 2,4 pC wirksames Chlor.

Nach der bei Chlorkalk unter (e) gegebenen Gle vermögen 2,4 g Chlor 18,8 g Eisenvitriol zu oxydiren; Wirkung müssen also 100 g der nach obigen Zahlen gestellten Chlornatronflüssigkeit besitzen. Die Pharmac schreiben meist einen geringern Gehalt vor, indem sie zu stellung mehr Wasser verwenden.

Das nach den hier angeführten Verhältnissen be Chlornatron zeigt bei Betrachtung dickerer Schichten ein schwache gelbliche Färbung, schmeckt sehr herbe schrum und alkalisch, riecht eigenthümlich, zwar nicht sehr stark lange haftend, und entwickelt im Sonnenlicht Sauerstoff. Auch in der Dunkelheit hält es sich nicht lange. Beim dampfen zerfällt es unter Sauerstoffabgabe in Chlorat, (und Chlorür:



$$6\,ClONa = 4\,NaCl + ClO^2Na + ClO^3Na + C$$

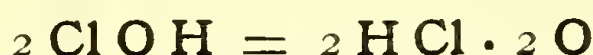
Doch ist zu vollständiger Zersetzung anhaltendes Koch forderlich.

Das Chlornatron zeigt im allgemeinen, wenn auch abgeschwächt, die oxydirenden und bleichenden Wirkung Chlors, mit Unterschieden, welche namentlich durch die alkalische Beschaffenheit des erstern bedingt sind. Thiosch säuresalze werden z. B. durch Chlornatron ohne Sch abscheidung oxydirt, da wohl letztere eine augenblickliche des gleichzeitigen Auftretens von schwefeliger Säure und Sch wasserstoff ist, welcher letztere durch Reagentien von alkal Reaction nicht entwickelt werden kann.

Aus den Salzlösungen des Bleis, Cobalts, Mangans Nickels werden durch Chlornatron die nicht basischen hö Oxydationsstufen der betreffenden Metalle als braune schwarze Niederschläge gefällt, aus Sublimatlösung braun rothe Oxychloride. In einer warmen Auflösung von weinsa Wismut in Natronlauge entsteht sehr langsam in der K rasch in der Wärme ein schön gelber Niederschlag (Bi welcher bei Ueberschuss von Chlornatron und weiterem Er in braune Wismutsäure BiO^3H übergeht.

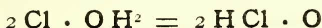
Ammoniak und Chlornatron zersetzen sich gegenseitig Entwickelung von Stickstoff.

ch Säuren wird die Wirkung des Chlornatrons erhöht, e in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure zerfällt:



$$2\,ClOH = 2\,HCl \cdot 2\,O$$

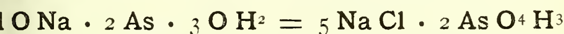
rt hierbei doppelt soviel Sauerstoff wie 2 At. Chlor bei setzung des Wassers:



$$2\,Cl \cdot OH^2 = 2\,HCl \cdot O$$

wird in Chlornatron zu Jodsäure oxydirt; die farblose bleibt jedoch alkalisch.

ergiesst man Arsen in Stücken, fein gepulvert oder in Schicht mit Chlornatron, so wird es unter Erhitzung nsäure oxydirt; die Flüssigkeit enthält, selbst nach dem fen mit viel Arsen, nicht arsenige Säure:



$$l\,ONa \cdot 2\,As \cdot 3\,OH^2 = 5\,NaCl \cdot 2\,AsO^4H^3$$

n Schütteln von Chlornatron mit Arsen zeigt das Filtrat ure Reaction; lässt man etwas Silbernitrat an seine he fliessen, so wird es durch Silberarsenat roth; bei Umschwenken verschwindet dieses, indem sich Chlor- ederschlägt. Nachdem das Chlor grösstentheils durch erschüssiges Silber ausgefällt ist, ruft weiterer Zusatz eren in dem zuvor genau zu neutralisirenden Filtrate ichlichen Niederschlag von Silberarsenat hervor.

d fein gepulvertes Antimon in derselben Weise be- so ist keine Erhitzung wahrzunehmen, das Chlornatron bst nach sehr anhaltendem Zusammenschütteln mit dem seine alkalische Reaction nicht ein und nimmt nur von Antimon auf.

fung. Die obige Werthbestimmung des Chlornatrons st Eisenvitriol kann durch die Massanalyse verschärft Letztere gibt, wie bei Chlor und Chlorkalk ange- ie elegantesten und bequemsten Methoden zur Messung rs an die Hand.

Chlornatronlösung darf durch Zusatz von Natrium- nicht getrübt werden, wie es bei Calciumgehalt der e. Mit dem doppelten Volum Weingeist von $0{,}_{830}$ sp. rf sie sich nur leicht trüben; ansehnlicher Ueberschuss iumcarbonat veranlasst eine starke Fällung. Auch e Chlornatronlösung in diesem Falle beim Schütteln n nicht sauer werden.

chichte. Nachdem BERTHOLLET 1788 wahrgenommen, Chlor in wässerigen Alkalien seine Bleichkraft be-

halte, wurden derartige Lösungen seit 1789 durch PER den französischen Heeren, besonders 1793 bei der Ar Rhin gegen Spitalfäulniss angewendet. Man bereitete sie in Javelle in der Vorstadt Vaugirard am linken Sei unterhalb Paris, indem man damals nicht Soda (siehe schichte dieser), sondern Pottaschelösung mit Chlor beha daher die Bezeichnung *Eau de Javelle* für das Kaliumhyp (Chlorkali). LABARRAQUE führte 1822, zunächst bei de arbeitung von Därmen (boyauderie), Soda statt der Po in die Hypochlorit-Fabrikation und zahlreiche andere V dungen der *„Eau de Labarraque“* ein. Diese wurde alln ihrerseits wieder grossentheils durch den billigern Chl ersetzt. PAYEN empfahl 1826 Chlornatron auf dem jetzt ül Wege darzustellen.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure 1834 durch BALARD ermittelt. BISCHOFF zeigte 1840 wi trefflich Chlornatron sich zur Unterscheidung der Arsen von Antimon eignet.

§ 219. NATRIUMSULFAT (GLAUBERSALZ). — NATR SULFURICUM.

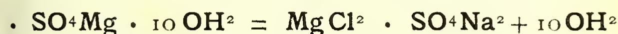
Vorkommen. Natriumsulfat findet sich im Meerwasse entsteht doch bei der Concentration desselben. Viele M quellen enthalten Glaubersalz neben andern Sulfaten, bes Magnesiumsulfat. So die Quellen von Marienbad und bad in Böhmen, Friedrichshall bei Hildburghausen (wasserfreies Natriumsulfat) Püllna in Böhmen, Rippoldsau (S ungefähr 0,12 pC).

Wasserfreies Natriumsulfat findet sich krystallisirt bis massenhaft in der Natur, z. B. als *Thenardit* unweit M in der Pampa von Tarapacá (vgl. Natriumnitrat), in N und Californien.

Der ebenfalls in der Natur vorkommende *Glauberit* Brongniartin $SO^4Ca + SO^4Na^2$, begleitet häufig den Then und gibt mit Wasser Glaubersalz. Bedeutende Ablageru von Glauberit und von *Astrakanit* $SO^4Mg, SO^4Na^2 + 4$ sind bei Wester-Egeln, im Mittelpuncte der Stassfurter Magdeburg-Halberstadter Salzmulde getroffen worden.

Darstellung. In Südfrankreich wird Glaubersalz Meereswasser in ähnlicher Weise gewonnen wie aus Lösungsrück tänden in Stassfurt, in Alcanadra und And
s

ien beutet man Thenardit aus, da und dort wird auch
zsolen und Sodafabriken (§ 228) Glaubersalz geliefert.
ssten Mengen werden aber gegenwärtig in Stassfurt
llt. Wenn dort die Abraumsalze (vergl. Magnesium-
267) aufgelöst werden, so bleibt ein hauptsächlich aus
rium und Kieserit $SO^4 Mg, OH^2$ bestehendes Gemenge
Durch jahrelanges Liegen unter freiem Himmel wird
nach und nach wasserreicher und leichter löslich, so
lann durch Auslaugen mit ungefähr 40° warmem Wasser
ige entsteht, welche bei 1,16 bis 1,26 spec. Gew. in
mperatur von + 5° Glaubersalz auskrystallisiren lässt:



höherer Temperatur scheiden sich aus derselben Salz-
dere Sulfate ab, während in angegebener Weise Na-
at anschiesst, welches nur ungefähr 5 pC fremde
thält. Dieses rohe im Winter dargestellte Glaubersalz
jeder Jahreszeit umkrystallisirt werden, indem man es
achen Gewichte der ursprünglichen Salzlauge, meist
satz von 1 Th. Wasser, bei 60° in eisernen Pfannen
Die auf 30° abgekühlte Flüssigkeit lässt man in hölzernen,
n mit Blei ausgeschlagenen Kästen krystallisiren, in-
n mit Bleiklümpchen beschwerte Stricke hineinhängt,
en die Krystallisation ebenso gut erfolgt, wie an der
. Das abgetropfte und mit Wasser abgespritzte Salz
man in Kammern, welche auf 25° bis 30° gehalten
nd stellt durch Auslesen der verschiedenen Krystalli-
je nach der Grösse der Krystalle verschiedene Sorten
olgte die Krystallbildung nicht langsam und ungestört,
hen Nadeln statt grosser Krystalle vom Aussehen der
ur Verwendung in Glasfabriken wird ein Theil des
alzes in eisernen Schalen entwässert; dieses calcinirte
uss unbedingt eisenfrei sein. Stassfurt ist leicht im
jährlich ungefähr 35 Mill. kg krystallisirtes Salz zu

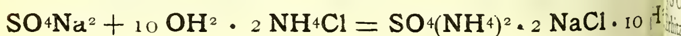
mmensetzung.

	S 32, 4 O 64, 2 Na 46	142	44,1
	10 OH²	180	55,9
$SO^4 Na^2 + 10 OH^2$		322	100,0

nschaften. Das Glaubersalz bildet grosse Krystalle
klinischen Systems von 1,481 spec. Gew. bei 17°; in

der pharmaceutischen Praxis wird das klein krystallisirt vorgezogen. An trockener Luft verliert das Glaubersal Wasser und nimmt es in feuchter Atmosphäre wieder auf. den 20 Th. desselben in 100 Th. Wasser von $12_{,5}°$ eingetr so sinkt die Temperatur auf $5_{,7}°$. Zur Auflösung bed 8 Th. Wasser bei 0°, $2_{,8}$ bei 15°, $0_{,24}$ bei 33°. Die sungen schmecken salzig und bitter und verändern La papier nicht. Von 34° ab verflüssigt sich das Glaubers Krystallwasser, aber alsbald beginnt die Ausscheidung wasserfreiem Sulfat, so dass nicht Lösungen dargestellt w können, welche reicher an wasserfreiem Salze wären, a krystallisirte Glaubersalz selbst. Wird dasselbe bei 33° flüssigt, so kommen auf 100 Th. Wasser $78_{,9}$ Th. wasse Sulfat; bringt man bei derselben Temperatur Glaubersa einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser zusa so vermag dieses doch nicht mehr als 55 pC wasse Sulfat aufzunehmen. Wenn man das Salz SO^4Na^2 10 welchem ausschliesslich der Name Glaubersalz zukommt, sc und die Lösung (a) von dem ausgeschiedenen Salze S vorsichtigt abgiesst, so enthält sie immer noch mehr aufgelöst, als eine Auflösung (b), welche man bei ders Temperatur durch Schütteln von Salz und Wasser dar (b) ist eine gesättigte Lösung, (a) eine *übersättigte.* ein Glaubersalzkrystall in letztere gebracht wird, so schie viel Salz an, dass die nunmehr abgegossene Auflösung d wöhnliche Sättigung wie (b) darbietet. Wird aber die sättigte Auflösung in völliger Ruhe gelassen, so kann sie lange stehen, ohne den Ueberschuss des Salzes auskry siren zu lassen. Bei Abkühlung auf ungefähr 5° bilden si Krystalle von der Zusammensetzung $SO^4Na^2 + 7\,OH^2$, w auch durch Alcohol aus der Auflösung des Salzes mit 10 als Krystallpulver gefällt werden. Wirft man einen Kr des Salzes mit $7\,OH^2$ in die übersättigte Auflösung (a wird dadurch keine Krystallisation herbeigeführt. Viele a wasserhaltige Salze mehr bieten die Erscheinungen der U sättigung dar, beim Glaubersalze sind sie ganz vorzugs eingehend untersucht worden.

Mischt man Glaubersalz mit Salmiak, so wird die feucht, weil sich Salze bilden, die kein Krystallwasser zu b vermögen:



$$SO^4Na^2 + 10\,OH^2 \cdot 2\,NH^4Cl = SO^4(NH^4)^2 \cdot 2\,NaCl \cdot 10$$

Prüfung. Eine Verfälschung könnte nur etwa durch C natrium und Magnesiumsulfat stattfinden, da andere Salze

e stehen. Der Verwitterung überlassen und dann ge-
uss das Glaubersalz wenigstens sehr annähernd die aus
mel zu berechnende Menge Rückstand liefern; es soll
h eisenfrei erweisen.

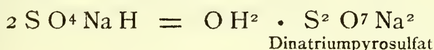
twässertes Natriumsulfat. Wie das oben erwähnte
n zu Salmiak zeigt, kann es oft erwünscht sein, in der
r wasserfreies Natriumsulfat statt des Glaubersalzes
den und eben so bei der Glasfabrication, wo das Na-
fat durch die Kieselsäure leicht zersetzt wird, was bei
trium nur unter Mitwirkung von Wasserdampf geschieht.

pharmaceutischen Zwecken stellt man entwässertes Na-
t in gleicher Art dar, wie das entsprechende Carbonat
wobei es überflüssig ist, den Gewichtsverlust höher
en als bis zu 50 pC.

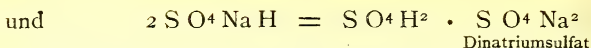
natürlich, z. B. als *Thenardit* in Aranjuez vorkom-
wie das bei der Verflüssigung des Glaubersalzes, bei
aturen über 40°, sich ausscheidende wasserfreie Sulfat
hombische Octaëder von 2,6 sp. G. In der Rothglut
dünnflüssig und kocht schliesslich bei der Tempera-
schmelzenden Eisens weg, also bei sehr viel höherer
tur, als andere Natriumsalze, z. B. das Carbonat und
chsalz. Entwässertes Natriumsulfat nimmt aus der
äre allmählich Wasser auf und liefert mit Wasser unter
ing, je nach Umständen, bald Krystalle mit $7\,OH^2$,
he mit $10\,OH^2$.

$^4 Na^2$ kann man allmählich in kleinen Portionen in
von 10 bis 15° in solcher Menge auflösen, dass nun
lüssigkeit fünfmal mehr $SO^4Na^2 + 10\,OH^2$ anzuneh-
als eigentlich der betreffenden Temperatur entspricht.
che übersättigte Lösung kann weit unter 0° abgekühlt
ohne zu erstarren; dieses erfolgt, wenn ein Krystall
bersalz oder Anhydrid hineingeworfen wird, doch ist
oft unwirksam, wenn es zuvor über 33° erwärmt
var.

der Lösung des Natriumsulfates in heisser Schwefel-
ystallisirt bei 50° das Monosulfat, primäre oder saure
$^4 NaH$, in der Kälte verbunden mit OH^2. Durch
wird es leichter, als das entsprechende Kaliumsalz
$3\,SO^4NaH = SO^4H^2 \cdot (SO^4)^2Na^3H$.
Erhitzung über den Schmelzpunct zerfällt das Mono-
Dinatriumsulfat und Pyrosulfat:



$$2\,SO^4NaH = OH^2 \cdot \underset{\text{Dinatriumpyrosulfat}}{S^2O^7Na^2}$$



und $$2\,SO^4NaH = SO^4H^2 \cdot SO^4Na^2$$ Dinatriumsulfat

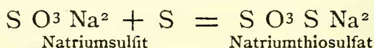
Aus der Lösung von Natriumsulfat in 7 Th. Schwefe lässt sich endlich noch das primäre Disulfat $(SO^4)^2$ erhalten.

Geschichte. In den nördlichen und centralen Pro Chinas natürlich vorkommendes Glaubersalz war dort sch VIII. Jahrhundert bekannt. GLAUBER erhielt es durch setzung von Kochsalz mit Schwefelsäure und schrieb 165 über als von „einem der Welt noch ganz unbekannten derlichen Salze“, das er zu innerlicher und äusserliche wendung eifrigst empfahl. GLAUBER glühte dasselbe mit und bemerkte an dem Rückstande verschiedene, dem Sch natrium zukommende Eigenschaften. Seit 1767 wurde Gla salz aus dem Mineralwasser von Friedrichshall als Sal tivum Fridericianum gewonnen.

§ 220. NATRIUMTHIOSULFAT. — NATRIUM THIOSULFUR (früher Natriumhyposulfit, unterschwefeligsaures Natrium, Nat subsulfurosum).

Vorkommen. In sehr geringer Menge in Schwefelwa z. B. einige wenige Milligramme im Liter, neben Sch natrium und Schwefelwasserstoff in Bagnères-de-Luchon (p.

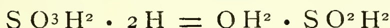
Bildung. Die Salze der für sich nicht darstellbaren *schwefelsäure* SO^3SH^2 oder $SO^2\begin{cases}OH\\SH\end{cases}$ entstehen unter verschiedenartigen Umständen, so z. B. nehmen Sulfite ebe leicht Schwefel wie Sauerstoff auf und gehen in letzterem in Sulfate, in erstern in Thiosulfate über:



$$SO^3Na^2 + S = SO^3SNa^2$$
Natriumsulfit — Natriumthiosulfat

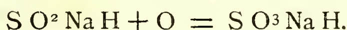
Der Schwefel kann auch in Form von Schwefelwasse oder als Auflösung von Schwefelnatrium geboten werden ebenso statt eines Salzes der schwefeligen Säure das Anh der letztern selbst. Auch die Hydroxyde und Carbonate Alkalimetalle liefern beim Schmelzen oder Kochen mit Sch Thiosulfat (vergl. bei Kalium sulfuratum uud bei Sulfur p cipitatum).

Gegensatze zu dieser Thioschwefelsäure, welche anfangs erschwefelige oder dithionige Säure bezeichnet wurde, erstere Bezeichnung jetzt der *hydroschwefeligen* Säure ² beigelegt zu werden, die durch Reduction der wässe-chwefeligen Säure vermittelst Zink oder Eisen entsteht:



$$SO^3H^2 \cdot 2H = OH^2 \cdot SO^2H^2$$

droschwefeligsaures Natrium (Natriumhyposulfit), das ein-enauer bekannte Salz dieser Säure, geht an feuchter rch Sauerstoffaufnahme bald in Monosulfit über:



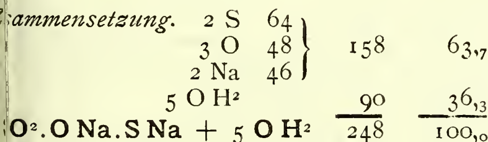
$$SO^2NaH + O = SO^3NaH.$$

Auflösung verwandelt es sich in Thiosulfat:



$$2SO^2NaH = OH^2 \cdot SO^3SNa^2.$$

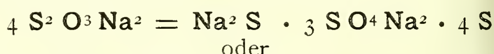
rstellung. Bei kleinern Mengen kann man durch Glühen wässertem Glaubersalz mit Kohle erhaltenes Schwefel- mit Wasser durchfeuchtet ausbreiten und schwefelige arauf einwirken lassen: $Na^2S + SO^2 + O = S^2O^3Na^2$. grossem Masstabe wird das Thiosulfat erhalten aus dem Sodafabrication abfallenden Schwefelcalcium, welches der Luft zu Thiosulfat oxydirt. Dieses leicht lösliche rd ausgelaugt, die heisse Auflösung mit der nöthigen, ısgemittelten Menge Glaubersalz zersetzt, die Flüssigkeit Gypse klar abgezogen und zur Krystallisation befördert. jährliche Production von Natriumthiosulfat dürfte leicht kg erreichen.



ammensetzung.	2 S	64		
	3 O	48	158	63,7
	2 Na	46		
	5 OH²		90	36,13
O².ONa.SNa + 5 OH²			248	100,0

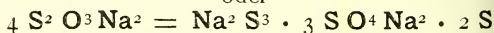
enschaften. Das Salz bildet mit der grössten Leichtig-r ansehnliche monoklinische Säulen oder Tafeln von m bitterlichem Geschmacke und 1,736 sp. G. bei 10°; gepulvert und rasch in 100 Th. Wasser von 10,7° gen, erzeugen Abkühlung auf — 8°. Bei 20° erfordert wenig mehr als die Hälfte seines Gewichtes Wasser ng; in Weingeist löst es sich nur im Verhältnisse des ehaltes und wird aus concentrirter wässeriger Lösung soluten Alcohol als schwere ölige Schicht abgeschie-che nicht sogleich krystallisirt.

An der Luft verliert es erst bei ungefähr 33° W
das verwitterte Salz lässt sich bei 100° unzersetzt entw
Rasch auf 48° erhitzt, verflüssigt sich das wasserhaltig
und erstarrt bisweilen bei ruhigem Stehen lange nicht
Ueber concentrirter Schwefelsäure gibt es langsam alles W
ab und verwandelt sich dann bei gelindem Glühen
schwarzes, nach dem Erkalten rothgelbes Gemenge von
und Sulfat, indem sich Schwefel sublimirt:



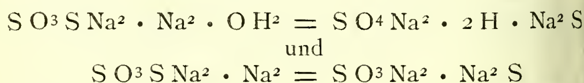
$$4\,S^2O^3Na^2 = Na^2S \cdot 3\,SO^4Na^2 \cdot 4\,S$$

oder



$$4\,S^2O^3Na^2 = Na^2S^3 \cdot 3\,SO^4Na^2 \cdot 2\,S$$

Auch auf nassem Wege kann aus dem thiosch
sauren Natrium Sulfür erhalten werden, indem man in
wässerige Lösung nach und nach kleine Stückchen metall
Natrium wirft, worauf in der Flüssigkeit mit Nitropı
natrium und andern Reagentien die Gegenwart von Sch
natrium zu erkennen ist; hierin liegt der schärfste Na
der Thioschwefelsäure. Wahrscheinlich verläuft die Re
der Hauptsache nach folgenden Gleichungen gemäss:



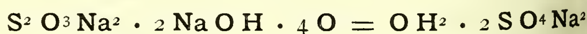
$$SO^3SNa^2 \cdot Na^2 \cdot OH^2 = SO^4Na^2 \cdot 2\,H \cdot Na^2S$$

und

$$SO^3SNa^2 \cdot Na^2 = SO^3Na^2 \cdot Na^2S$$

Schwefelnatrium entsteht ebenfalls, wenn man gleic
Zinkfeile und Eisenpulver mit Natronlauge von 1,33 spec.
übergiesst und die Thiosulfatlösung beifügt. Dass die
der Schwefelsäure und der schwefeligen Säure unter
Umständen kein Schwefelnatrium geben, steht im Einklang
der durch die oben gebrauchten Formeln ausgedrückten
stellung, dass in der Thioschwefelsäure ein Atom Schwef
Wasserstoff gebunden zu denken sei.

Die Auflösung des Natriumthiosulfates in 50 Th. W
oder weniger hält sich geraume Zeit unverändert und n
nur langsam Sauerstoff auf; bei Gegenwart von Alkali, in
dünnter Lösung auch ohne letzteres, erfolgt dieses rasch



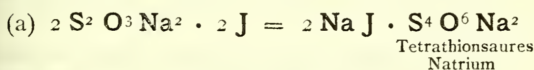
$$S^2O^3Na^2 \cdot 2\,NaOH \cdot 4\,O = OH^2 \cdot 2\,SO^4Na^2$$

Durch Zusatz von Säuren wird Thioschwefelsäure $SO^2.SH$
abgeschieden, welche aber nur in höchst verdünntem Zust
haltbar ist, daher sogleich bis auf geringe Spuren zer
$S^2O^3H^2 = OH^2 \cdot S \cdot SO^2$

Wird Zink oder Eisen in die angesäuerte Auflösung
Thiosulfates gebracht, so bewirkt der gleichzeitig entwic

rstoff die Umwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelstoff, welcher vermittelst eines Bleisalzes zu erkennen ist, auch nur Spuren von Thiosulfat vorhanden sind.

uch durch Chlor und Brom wird aus demselben Schwefel hieden, gleichzeitig aber die schwefelige Säure zu Schwefeloxydirt. Hierbei ist das Verhalten des Broms sehr auf; lässt man nämlich eine Spur Bromdampf an die Obereiner Auflösung des Thiosulfates in 200 oder weniger 1 Wasser treten, so entsteht eine sehr starke gelbe Trüvermuthlich herrührend von einem bromreichen Schwefel. Selbst bei ruhigem Stehen zersetzt sich diese Verg alsbald, indem sich Bromwasserstoffsäure und Schwefelbilden und rasch niedersinkender Schwefel ausgeschieden Durch Chlorwasser wird ohne weiteres Schwefel frei nt; ganz anders verhält sich Jod, sowohl in Wasser als 1 Jodkaliumlösung aufgelöst. Es veranlasst nur Bildung dür und Tetrathionat, ohne Austritt von Schwefel:



$$\text{(a)}\quad 2\,S^2O^3Na^2 \cdot 2\,J = 2\,NaJ \cdot \underset{\text{Tetrathionsaures Natrium}}{S^4O^6Na^2}$$

der Kälte und aus verdünnten Auflösungen wird der fel unter den oben erwähnten Umständen erst nach einiinuten ausgeschieden; zersetzt man das Thiosulfat mit schen Säuren oder mit Chlorwasser, so fällt der Schwefel aus. Auch Alaunlösung und Aluminiumsulfat wirken, bes in der Wärme, ebenso; dem Schwefel mischt sich bei ze Aluminiumsulfit bei, Alaun und andere sauer reagirende wie z. B. Weinstein, veranlassen jedoch erst bei Siednicht in der Kälte oder in gelinder Wärme die Entwickeon schwefeliger Säure. Aus einer angesäuerten, auf 70° nten Auflösung des Thiosulfates in 1000 Th. Wasser setzt r Schwefel nur sehr langsam ab, wird aber der trüben keit durch gewaschene Wolle sehr bald entzogen. Diese ich nun in auffallendem Grade zur Aufnahme von Anilinbefähigt, welche sie sonst nicht festzuhalten vermag.

e Thioschwefelsäuresalze der Schwermetalle verwandeln i längerem oder kürzerem Stehen in der Kälte, rasch Wärme in Sulfüre. Aus Silberlösung fällt weisses Silberat nieder; es wird aber sehr bald gelb, grünlich gelb, und zuletzt schwarz. Der Niederschlag besteht nunmehr ichlich aus Schwefelsilber:



$$S^2O^3Ag^2 \cdot OH^2 = SO^4H^2 \cdot Ag^2S$$

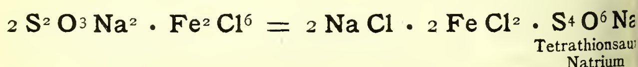
ird das aus nicht zu concentrirter Silberlösung vermittelst

concentrirtem überschüssigem Natriumthiosulfat gefällte S[ilber]thiosulfat augenblicklich abfiltrirt und ausgewaschen, so kann es mit Ammoniak von dem Schwefelsilber getrennt und als weisses, immerhin wenig haltbares Pulver erhalten werde[n].

Sublimatlösung gibt auf Zusatz von wenig Thiosulfat einen weissen und selbst beim Kochen sich nicht schwärzenden Niederschlag ($Hg^3 S^2 Cl^2$?). Lässt man umgekehrt nur wenig Sublimat in concentrirte Lösung des Thiosulfates fallen, so bräunt sich das anfangs klare, farblose Gemisch schon in der Kälte sehr bald durch Ausscheidung von anfangs braunem, dann schwarzem Schwefelquecksilber. In wässeriger Auflösung von Cyanquecksilber entsteht durch Natriumthiosulfat unter keinen Umständen ein Niederschlag.

Das aus verdünnten Bleisalzen gefällte Bleithiosulfat wird erst in der Wärme dunkler durch Schwefelblei, welches je nach des beigemischten Sulfates wegen nur grau erscheint; bei Anwendung gesättigter Lösungen beginnt die Schwärzung schon in der Kälte.

Lässt man etwas frisch bereitete Eisenvitriollösung von einem Krystall des Natriumthiosulfates aufsaugen, so bemerkt man keine Veränderung; durch die Lösung eines Ferrisalzes hingegen wird das Salz vorübergehend schwarzviolett gefärbt. Löst man das Thiosulfat in 2000 Th. Wasser und bringt eine Spur Eisenchlorid darauf, so bilden sich noch deutlich violette Zonen, welche sich jedoch ebenfalls bald entfärben. Selbst beim Kochen einer Mischung concentrirter Lösungen von Hyposulfit und Ferrisalz bildet sich kein Schwefeleisen, sondern unter Reduction des Ferrisalzes zu Oxydulsalz hauptsächlich Tetrathionsäuresalz:



$$2\,S^2O^3Na^2 \cdot Fe^2Cl^6 = 2\,NaCl \cdot 2\,FeCl^2 \cdot S^4O^6Na^2$$

Tetrathionsaures Natrium

Auch Kupferoxydsalze werden durch Thiosulfat reduc[irt]. Tropft man in die concentrirte Lösung des letztern et[was] Kupfervitriol, so entsteht die farblose Auflösung einer Dopp[el]verbindung der Thiosulfate des Kupfers und Natriu[ms]. Bei mehr Kupfervitriol nimmt die Flüssigkeit rein ge[lbe] Farbe an und lässt bei gelindestem Erwärmen schön gel[bes] krystallinisches Thiosulfat $(S^2O^3)^3 H^4 Cu^2$ fallen, welches b[eim] Erwärmen in der Flüssigkeit Schwefelkupfer liefert. Mis[cht] man gesättigte Natriumthiosulfatlösung mit viel concentrir[ter] Kupfervitriollösung, so erhält man den ebenfalls gelben kryst[al]linischen Niederschlag $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Cu^2 + CuS + 4\,O$…

n die Kupferoxydsalze durch Natriumthiosulfat reduentsteht auch, namentlich bei gleichzeitiger Bildung von elkupfer freie Schwefelsäure. Alkalisches Kupfertartrat sich zu Natriumthiosulfat ganz anders, als die Kupfersung.

Ls Natriumthiosulfat vermag in concentrirter Lösung ele sonst schwer oder gar nicht lösliche Metallverbinklar aufzulösen, so z. B. die Haloïdverbindungen des und Bleis, Bleisulfat, Antimonoxychlorid, auch die Thioselbst lösen sich im Natriumsalze als Doppelverbindungen Vegen seines Lösungsvermögens für Silbersalze findet riumthiosulfat ausgedehnte Anwendung in der Photoauch unter dem Namen *Antichlor* bei Bleichprocessen, Zeugdruckerei und Papierfabrikation zur Beseitigung der Spuren von Chlor.

Prüfung. Das Salz darf nicht oder doch nur schwach n reagiren und nicht mehr als Spuren von Sulfat, Carder Chlorür enthalten. In 80 Th. Wasser gelöst soll n einige Tropfen Baryumnitratlösung nicht getrübt wersich mit dem doppelten Volum Weingeist $0{,}_{813}$ spec. ine Trübung mischen. Gesättigte wässerige Lösungen osulfates und des neutralen Bleiacetates (vergl. § 290) r mischbar, selbst wenn Carbonat und Sulfat in erheb- Menge zugegen sind. Frische wässerige Gerbsäurewird durch Natriumthiosulfat nicht verändert, aber schon eringe Mengen von Carbonat oder Bicarbonat (Monoarbonat § 227), oft erst nach einer Stunde, grün

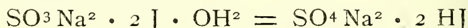
sich das Natriumthiosulfat mit Jod in Jodür und Tetraverwandelt, so muss 1 Th. Jod nach und nach mit des Salzes, gelöst in 4 Th. Wasser, zusammengebracht lose neutrale Flüssigkeit liefern (Gleichung a, p. 603).

Bestimmung des Wassergehaltes durch Austrocknen es erst bei 40 bis 45° und nach der Verwitterung bei t fernere Anhaltspuncte. — Auf das bei 17° in gleich ser lösliche Calciumthiosulfat muss das Natriumsalz geprüft werden.

Natriumthiosulfat könnte leicht mit schwefeligsaurem (Sulfit) verwechselt oder verfälscht werden. Letzteres daran zu erkennen, dass es mit Eisenchlorid eine sung gibt. Um Sulfit in Thiosulfat aufzufinden, geht ichst darauf aus, das erstere zu concentriren, indem

man das zu prüfende Salz wiederholt mit einer zur Auflösu zureichenden Menge Wasser zerreibt. Bei der geringer lichkeit des Sulfites wird der zurückbleibende Antheil reicher sein. Man löst denselben in Wasser und schütte mit einige Krystalle von Nitroprussidnatrium, welche in auf kurze Zeit eine braunrothe Färbung hervorrufen, das sulfat aber nur sehr schwach gelblich färben.

Trägt man Jod in Sulfitlösung, so bildet sich hauptsä Jodwasserstoffsäure und Sulfat:



$$SO^3Na^2 \cdot 2J \cdot OH^2 = SO^4Na^2 \cdot 2HJ$$

Der Eintritt stark saurer Reaction in der vorher neu oder schwach alkalischen Flüssigkeit nach vollkommener gung mit Jod verräth die Anwesenheit von Sulfit, denn der Gleichung (a, p. 603) entsteht durch Einwirkung von J Thiosulfat allein keine Jodwasserstoffsäure; die Mischung neutral. Ausserdem gibt das im letztern Falle auftre tetrathionsaure Natrium keinen Niederschlag mit etwas dünnten Baryumsalzen. Endlich kann auch die Bestimmur Wassergehaltes zur Prüfung auf Natriumsulfit benutzt w da letzteres nach der ihm zukommenden Formel $SO^3Na^2 +$ nicht weniger als 50 pC Wasser enthält.

Einzelne dem Natriumthiosulfate beigemischte Krystall Sulfit können durch Befeuchtung mit Nitroprussidnatrium oder verdünntem Eisenchlorid herausgefunden werden; letzteres werden sie nur schwach roth. Ferner verflüssig das Natriumsulfit bei Wasserbadtemperatur nicht klar, so scheidet schwer lösliches wasserfreies Salz SO^3Na^2 ab. triumthiosulfat hingegen bleibt bei Wasserbadtemperatur in viel geringern Menge Krystallwasser aufgelöst.

Geschichte. Das Auftreten von Natriumthiosulfat be Sodafabrication (§ 221) wurde 1799 ohne weitere Erklä von CHAUSSIER hervorgehoben; es entsteht hierbei durch wirkung von schwefeliger Säure auf Schwefelnatrium. VAU LIN erhielt es 1799 vermittelst Schwefel und Sulfit; die sammensetzung der Thioschwefelsäure wurde 1813 von LUSSAC ermittelt.

§ 221. NATRIUMNITRAT. — NATRIUM NITRICUM.

Vorkommen. Natriumsalpeter, „*Salitre*", findet sich wechselnd mit Kochsalz und Boronatrocalcit in ungehe

n, „*Caliche*“ (wörtlich Schutt), in dem mittlern Theile der osen Westküste, Costa seca, Südamericas, am reichlichsten ır zwischen 19° und 24° S. Breite. Der Name *Chili-r* hat sich in Europa erhalten, obwohl die jetzigen Haupt-tten desselben im südlichsten Theile Perus, Provinz ıcá, und in dem vegetationslosen bolivianischen Küsten-der Wüste Atacama, liegen und keineswegs auf chile-n Gebiete, auf welchem allerdings auch noch Salpeter-*Salitreras*, im Betriebe sind.

e wichtigsten Ausfuhrplätze des Natriumsalpeters sind fen Iquique, Patillos, Tocopilla, Mejillones und Anto-. Die Küste erhebt sich steil 300 bis 1000 m hoch zu Meilen breiten heissen Sandwüste Pampa de Tamarugal, Westrand durch Hügelketten vom eigentlichen Vorlande rdilleren abgeschnitten ist.

e Abhänge dieser Sierra, mehr als die an ihrem Fusse e Pampa-Hochfläche, bergen den Caliche und liefern die n Mengen Salpeter, dessen jetzt noch vorhandene Menge Mill. Tonnen (zu 1016 kg) angeschlagen wird, so dass resausfuhr z. B. des Hafens von Iquique nach England, bis 4000 Tonnen, oder die Einfuhr Hamburgs, 468 000 zu 100 kg, so zu sagen nicht ins Gewicht fällt.

rch Regierungsbeschluss wurde 1873 die Ausfuhr des aus peruanischem Gebiete auf $4^1/_2$ Million Quintals (zu beschränkt und im August 1878 mit einem erhöhten e belegt, um einer Abnahme der Guanoausfuhr vorzu-

Entstehung dieser riesenhaften Salpeterfelder ist nicht ıd aufgeklärt. Der Stickstoff muss wohl von Meeres-geliefert worden sein, wofür auch der Jodgehalt des spricht. Die übrigen Bedingungen zur Bildung und ıg des Salpeters, hohe Lufttemperatur, poröser kalk-Boden, Regenmangel, scheinen an der Costa seca in Grade vereinigt worden zu sein, vermuthlich bevor die von Tamarugal zu ihrer jetzigen Höhe gehoben war.

s heutige Vorkommen des Caliche deutet mehr auf e oft wiederholte Efflorescenz als auf directe Krystalli-es Nitrates aus beschränktern Meeresbecken (Lagunen), gang, welcher ohne Zweifel, wie die Salpeterbildung während sehr langer Zeiträume fortdauerte und weiter-ler gestört wurde durch Schlammbedeckung, die von den rn der Cordilleren ausging. Wahrscheinlich bildete

sich anfangs Calciumnitrat, welches sich nach und na Chlornatrium umsetzte, dann trat die Ablagerung des Borc calcites und des Calciumborates ein und in Folge der H gen, welche allmählich die Küste zu der gegenwärtigen emporgeführt haben, konnten sich getrennte Anhäufunge andern Salze bilden. Man unterscheidet leicht die *Calic* Salpeterbecken, von den weit umfangreichern offenbar entstandenen *Salares*, wo vorzugsweise Kochsalz, oft in gr Reinheit, auskrystallisirte.

Gewinnung. Der Caliche wird meist von einer 0, 10 m mächtigen Schicht („*Costra*," Kruste) eines weiche kigen Sandsteines bedeckt, durch welche Schächte bis a untere Fläche des oft 1 bis 3 m dicken Caliche getrieben den. Hierauf legt man umfangreiche Minen an und f durch Sprengen, vermittelst eines eigenen, dort aus Na nitrat hergestellten Sprengpulvers, die Salpetererde zu Die Vertheilung des Salpeters im Caliche ist sehr unglei günstigen Falle enthält er 50 bis 70 pC Nitrat, im gr Durchschnitte muss er 50 pC liefern, um die Verarb zu lohnen. Die guten Stücke werden zerschlagen und den „Oficinas" gefahren, welche an Stellen eingerichtet den, wo es gelingt, das in der Tiefe der Pampasmulde handene Wasser herbeizuziehen. Die Auslaugung ges entweder in einfachster Weise in Kesseln aus Eisenblech, w zu zwei in einem aus Costra gemauerten Herde, Parada, s oder in neuerer Zeit mehr in grossen mit Dampfkesseln sehenen Fabriken, Maquinas.

In letztern werden die Blöcke des Caliche auf dem boden der geschlossenen Auslaugegefässe, Cachuchas, ve telst Wasserdampf ausgezogen oder man senkt korba eiserne, mit Caliche beschickte Behälter in kochendes Wa Die Auflösung wird abgezogen und nach der Klärung in nen Cisternen der Krystallisation überlassen, welche in we Tagen beendigt ist. In Tarapacá allein zählte man 1874 72 Paradas 59 Maquinas, im ganzen mit einem Anlageca von 100 Mill. Mark. Das Product wird in Säcken nach der K geschafft, entweder durch Maulthiere, oder, nach Iquique, mi Eisenbahn, so weit diese die ungeheuren Massen zu bewält vermag. Die ganze Fabrication lässt noch sehr viel zu schen übrig und ist weit davon entfernt, den Caliche geh auszunutzen; die Rückstände, Ripio, pflegen noch reic 25 pC Nitrat zu enthalten. Die Mutterlaugen dagegen we meist aufgearbeitet und schliesslich nach geheim gehalte

en ganz erhebliche Mengen Jod daraus gewonnen, indem Caliche selbst weit weniger als 1 pC betragende jod-latrium (oder Kalium?) sich zuletzt in den Mutterlaugen ich anhäuft.

Sitdem die peruanische Regierung diese Industrie 1873 olisirt hat, gelangt der Rohsalpeter mit einem Gehalte indestens 90 pC und höchstens 6 pC Wasser in den und stellt eine schwach bräunliche feuchte Krystallmasse dar, hauptsächlich durch Chlornatrium, Magnesiumnitrat, Ka-at und Sulfat verunreinigt ist, auch wohl noch Spuren natrium zu enthalten pflegt, welches, wie es scheint, im er Fabrication, vermuthlich in Folge der Berührung mit us dem ursprünglich im Caliche vorhandenen Jodsäure-ntsteht. Manganoxydulsalz, auch chromsaures Kalium, auch im Caliche nachzuweisen sind, bleiben gänzlich in tterlaugen zurück.

§ 222.

F- pharmaceutische Verwendung wird der Chilisalpeter Jmkrystallisiren gereinigt. Vermittelst des sogenannten is", d. h. Auswaschen des klein krystallisirten Salzes ig Wasser, gelingt es hierauf, die Sulfate vollständig Chlornatrium bis auf Spuren zu entfernen. Um letz-beseitigen, löst man den möglichst gereinigten Salpeter Hälfte seines Gewichtes heissen Wassers auf, welchem bis 6 pC reine Salpetersäure von 1,2 sp. G. beifügt, ein und erwärmt das Salz, indem man es fleissig um-bis es ganz trocken geworden ist; nöthigenfalls muss handlung mit weniger Salpetersäure wiederholt wer-eses Verfahren dient auch dazu, den chlorhaltigen Sal-n Jodsäure und Jodnatrium zu befreien, besonders wenn chende Salpetersäure statt der gewöhnlichen anwendet.

Zsammensetzung.

N	14	oder			
3 O	48		Na^2O	62	36,5
Na	23		N^2O^5	108	63,5
O^3Na	85		**2 NO^3Na**	170	100,0

Eenschaften. Der Natriumsalpeter bildet stumpfe Rhom-Kantenwinkel 106° 30′) des hexagonalen Systems, von G. bei 0°, isomorph mit Kalkspat; sie sind etwas als das Kaliumnitrat, werden aber von Steinsalz stark

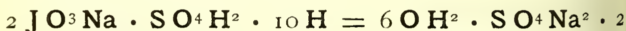
geritzt. In feuchter Luft zerfliesst das Natriumnitrat un darf zur Auflösung $1,_{58}$ Th. Wasser bei — 6°, $1,_{2}$ Th 17°, $0,_{82}$ bei 60°; bei 110° geben 2 Th. des Salzes mit Wasser eine klare Lösung. Sättigt man kochendes W so erhöht sich der Siedepunct der Flüssigkeit, in welche 1 Th. Nitrat auf $0,_{45}$ Wasser vorhanden ist, bis gegen 75 Th. Salpeter in 100 Th. Wasser von $13,_{2}$° eingetr drücken die Temperatur auf — $5,_{2}$° herab; die Lösung g bei — $17,_{5}$°.

Das Natriumnitrat ist neutral nnd schmeckt milder, weniger kühlend, als der Kaliumsalpeter. Im Gegensat diesem wird das erstere von Weingeist aufgenommen. Auflösung genügen bei 26° schon 5 Th., wenn der Wei dem Gewichte nach 60 pC Alcohol enthält ($0,_{895}$ sp. G.) 15° vermögen 36 Th. Weingeist von 80 Gewichtsproc ($0,_{844}$ sp. G.) noch 1 Th. salpetersaures Natrium zu löser der Siedhitze erhöht sich die Wirkung des Weingeiste deutend.

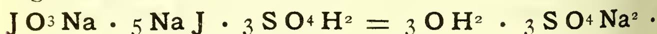
Natriumnitrat schmilzt bei ungefähr 312°; Gemenge selben mit Kaliumnitrat schmelzen bei weit niedrigerer peratur, als jedes der beiden Salze für sich, 1 Mol. mit 1 gemischt ($45,_{7}$ Th. Natriumsalpeter mit $54,_{3}$ Kaliumnitrat) bei 226°.

In höherer Temperatur verhält sich das Natriumsalz gewöhnlichen Salpeter ganz ähnlich, verpufft jedoch, mit dirbaren Körpern gemengt, schwächer, obwohl es 10 pC Salpetersäure enthält. Hierin und in seiner Zerfliesslichkei gen die Hauptgründe der Untauglichkeit desselben zu Sch pulver.

Prüfung. Wie bei Kaliumnitrat. Ausserdem kommt Wassergehalt in Betracht und ferner wird auf Jodsäure u sucht, indem man ein Zinkstäbchen in die mit verdün Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes in 10 Th. W ser bringt:


$$2\,JO^3Na \cdot SO^4H^2 \cdot 10\,H = 6\,OH^2 \cdot SO^4Na^2 \cdot 2$$

Das durch den Wasserstoff in Freiheit gesetzte Jod f man ohne Verzug in Schwefelkohlenstoff über, sonst wird wieder gebunden. Auch aus Jodnatrium würde bei dieser legenheit schon durch die Schwefelsäure und Jodsäure das abgeschieden:


$$JO^3Na \cdot 5\,NaJ \cdot 3\,SO^4H^2 = 3\,OH^2 \cdot 3\,SO^4Na^2 \cdot$$

Bei Abwesenheit von Jodsäure würde das Jodnatrium h

ni ht zersetzt, wohl aber durch Eisenchlorid oder durch r rsichtigen Zusatz von Chlorwasser oder Brom. Man set die Salzlösung mit etwas Stärkekleister, lässt langsam ge ropfen Chlorwasser zufliessen, mischt ein wenig durch Hin- H neigen und beobachtet, ob sich eine blaue Zone bildet. Ir dem raffinirten rein weissen Chilisalpeter von der Be- affe heit, wie er in die pharmaceutische Praxis zu gelangen gt, ehlen organische Verunreinigungen; auch Jod wird man ler Regel darin nicht mehr auffinden, oder doch nur in ge- gen Spuren.

G chichte. BOHN beobachtete 1683 die Bildung würfel- ge Salpeters, indem er durch Destillation von Salpetersäure K chsalz Königswasser bereitete. Die ungeheuren Sal- erl er der südamericanischen Westküste, vermuthlich schon U inwohnern bekannt, wurden zuerst, wie es scheint, in ch enischen Provinz Concepcion einigermassen ausgebeutet. ch MARIANO DE RIVERO wurden 1821 die peruanischen pet felder in Europa bekannter, nachdem schon DOMBEY hrs heinlich 1782) darauf aufmerksam geworden war. Sie en eit 1830 in immer zunehmendem Umfange im Betriebe, ond rs, nachdem in dem Nitrat ein vorzügliches Düngemittel ann worden ist (vergl. auch Kaliumnitrat).

H YES wies 1841 im Chilisalpeter Jod nach, LEMBERT te 843, dass es hauptsächlich in Form von Jodat vor- der ist; die Gewinnung des Jods begann jedoch erst 1871.

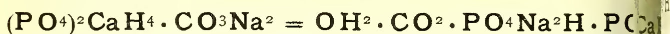
23. IATRIUMPHOSPHAT. — NATRIUM PHOSPHORICUM.

§ *V rkommen.* Phosphorsaures Natrium ist in thierischen ssig eiten verbreitet, besonders im Harn. Der menschliche rn thält ungefähr 3 bis 5 Tausendstel alkalischer Phos- te, twa $0{,}_{15}$ bis $0{,}_{25}$ pC Phosphorsäure.

D rstellung. Durch Sättigung officineller oder etwas stär- er wärmter Phosphorsäure mit Soda oder Mononatrium- bon , so lange noch Aufbrausen erfolgt. Nach angemesse- n E dampfen erhält man in Temperaturen unter 33° leicht ehn che Krystalle.

G ssere Mengen lassen sich vortheilhaft vermittelst der K chen gewonnenen Phosphorsäure darstellen. Man zer- zt d s bei Phosphor § 7 erwähnte, in Salzsäure zu lösende lciu phosphat in der Wärme mit Sodalösung, filtrirt das

niederfallende Calciumcarbonat ab und dampft zur Krysta ein. Hierbei fällt jedoch auch zugleich etwas Calciump welches allerdings wieder durch Salzsäure in Lösung g werden kann:



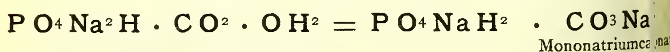
$$(PO^4)^2CaH^4 \cdot CO^3Na^2 = OH^2 \cdot CO^2 \cdot PO^4Na^2H \cdot PC$$

Zusammensetzung.	P	31		
	4 O	64	142	39,7
	2 Na	46		
	H	1		
	12 OH^2		216	60,3
	$PO^4Na^2H + 12\,OH^2$		358	100,0

Eigenschaften. Dieses Dinatriumsalz (a), das secundä der Orthophosphorsäure krystallisirt, leicht in grossen des monoklinischen Systems von 1,53 sp. Gew. bei 16°, angenehm salzig schmecken und alkalisch reagiren. B verliert es 25,1 pC, indem es in das luftbeständige S $PO^4Na^2H + 7\,OH^2$ mit 47 pC Wasser übergeht. Dies hält man krystallisirt aus einer Lösung des gewöhnliche zes (a), welche man in etwas höherer Temperatur concentrirt. Wird das Phosphat (b) im luftverd Raum neben Schwefelsäure hingestellt oder anhaltend im W bade erwärmt, so verliert es sein Krystallwasser. An de zieht es dann bei gewöhnlicher Temperatur nur 7 OH^2 an.

Das Salz (a) beginnt bei 35° sich zu verflüssige wenige Grade höher die Verbindung (b) auszuscheiden; b tritt vollständige Lösung ein und langsam, ohne Erschütt abgekühltes Salz verharrt einige Zeit in flüssigem Zus Entwässertes Phosphat erleidet von ungefähr 240° ab Um lung in Pyrophosphat (s. dieses).

Ohne beträchtliche Erkältung löst sich das Salz (a 17° in 6 Th. Wasser, nicht in Alcohol. Die Auflösung schluckt selbst bei zwanzigfacher Verdünnung Kohlensäur

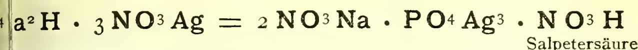


$$PO^4Na^2H \cdot CO^2 \cdot OH^2 = PO^4NaH^2 \cdot CO^3Na$$

Mononatriumca

Durch vollständige Sättigung der Flüssigkeit mit Ko säure nimmt sie schwach saure Reaction an. Das $PO^4NaH^2 + OH^2$ kann in rhombischen Krystallen (c) durch V geist aus der Lösung des Salzes (a) in Salpetersäure oder Phosp säure erhalten werden. Das Phosphat $PO^4Na^3 + 12\,OH^2$ sch aus der mit Aetznatron versetzten Lösung von (a) an, nie bei Anwendung von Sodalösung.

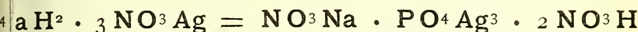
as officinelle Salz (a) gibt mit neutralem Silbernitrat gelbes hosphat; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist auer:



$$a^2H \cdot 3NO^3Ag = 2NO^3Na \cdot PO^4Ag^3 \cdot NO^3H$$

Salpetersäure

hnlich verhält sich das Salz (c):

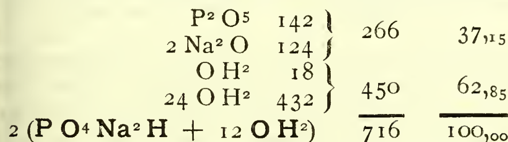


$$aH^2 \cdot 3NO^3Ag = NO^3Na \cdot PO^4Ag^3 \cdot 2NO^3H$$

I s Silberphosphat wird von Essigsäure in der Wärme e mmen.

rüfung. Im Reagirrohr auf 40° erwärmt, muss das ir le Natriumphosphat, selbst wenn es oberflächlich etwas vi ert ist, zur vollkommen klaren Flüssigkeit schmelzen. I Auflösung des Salzes in 10 Th. Wasser soll Lakmus- e blau färben, aber nach Zusatz von Salpetersäure nicht s und hierauf durch Silbernitrat und Chlorbaryum nur s venig getrübt werden. Bei Uebersättigung mit Ammoniak s e Lösung klar bleiben; auf Schwermetalle wird sie in o ter Art geprüft, auf Arsen in alkalischer oder saurer u wie bei Jodkalium § 242 erwähnt, auf Kalium durch n ure.

I verschlossenen Gefässen kühl aufbewahrtes Salz wird n vollen Wassergehalt darbieten, d. h. der allmählichen vi rung überlassen, dann geglüht, einen Rückstand im ic e von 37,15 pC liefern, welcher im Wasser löslich uss. Der Gewichtsverlust, welcher hierbei in Folge U erganges in Pyrophosphat stattfindet, erstreckt sich r auf die 12 Mol. Krystallwasser (vergl. Natriumpyro- p t), wie sich ergibt, wenn die Zusammensetzung des in en Salzes in folgender Weise ausgedrückt wird:



P^2O^5	142	266	37,15
$2\,Na^2O$	124		
OH^2	18	450	62,85
$24\,OH^2$	432		
$2\,(PO^4Na^2H + 12\,OH^2)$		716	100,00

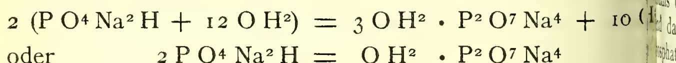
M n wird jedoch durchschnittlich, bei sonst richtiger Be- ffe heit des Salzes, einen etwas beträchtlichern Glührück- d theissen müssen.

Gechichte. Chrysócolla der Alten, deren sie sich bei all eiten bedienten, scheint aus Urin gewonnenes Natrium-

phosphat gewesen zu sein. GEBER erhielt es durch Auszieh beim Eindampfen und Calciniren des Harnes erhaltenen standes. Das aus concentrirtem Harn krystallisirte $PO^4Na(NH^4)H + 4OH^2$ wurde 1644 von HELMONT von flüch Laugensalz (Ammoniumcarbonat) und Chlornatrium bestimmt schieden. Es hiess dann Sal urinae fixum, fusibile s. nativum Sal microcosmicum und später einfach Phosphorsalz. Dass vo sem Salze das oben beschriebene Phosphat (a) abweiche, HELLOT 1735 wahr, HAUPT bezeichnete letzteres 1740 als S rabile perlatum, PROUST erkannte 1775 darin das N KLAPROTH sowie SCHEELE 1783 die Natur der Säure. wurde das Salz durch PEARSON aus den Bestandtheilen stellt und in die medicinische Praxis eingeführt.

§ 224. NATRIUMPYROPHOSPHAT. — NATRIUM PYR-PHOSPHORICUM.

Darstellung. Man lässt 1 Th. gewöhnliches Dina orthophosphat (§ 223) in gelinder Wärme unter Verme der Verflüssigung gänzlich verwittern und schmilzt es in Glühhitze, besser in einer Silberschale als in einem eis Tiegel. Das Salz wird im Flusse erhalten, bis eine Prob Silbernitratlösung durchfeuchtet nicht mehr gelb wird. der Abkühlung wird die krystallinisch erstarrte Schmel 5 Th. heissen Wassers gelöst und zur Krystallisation geb Die Formeln der beiden Phosphate lehren, dass 100 Th gewöhnlichen Dinatriumphosphates theoretisch $62_{,29}$ krystall Pyrophosphat geben, bei der Ausführung also wohl ung 60 Th.:



$$2\,(PO^4Na^2H + 12\,OH^2) = 3\,OH^2 \cdot P^2O^7Na^4 + 10\,(H$$

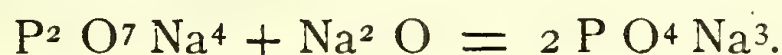
$$\text{oder} \quad 2\,PO^4Na^2H = OH^2 \cdot P^2O^7Na^4$$

Die Orthophosphorsäure enthält drei Hydroxylgruppe zwei Mol. derselben also 6 OH, welche durch Austrit OH^2 auf vier beschränkt werden, daher die Pyrophosphor oder Diphosphorsäure vierbasisch sein muss (vergl. Phos säure p. 530).

Zusammensetzung.				
	2 P	62		
	7 O	112	266	$59_{,7}$
	4 Na	92		
	$10\,OH^2$		180	$40_{,3}$
	$P^2O^7Na^4 + 10\,OH^2$		446	$100_{,0}$

genschaften. Ansehnliche, oft sehr grosse monoklinische e von nicht unangenehmem Salzgeschmacke, welche bei 20, bei 20° mit 9, bei 90° mit 1,3 Th. Wasser gesätösungen von alkalischer Reaction geben; Weingeist das Salz aus denselben nieder.

ber concentrirter Schwefelsäure, nicht unter gewöhnJmständen an der Luft, verliert das Salz sein Krystallund zieht es nachher aus der Atmosphäre allmählich an. In höherer Temperatur verflüssigt es sich nicht im wasser, sondern schmilzt erst nach der Entwässerung tarrt nach dem Erkalten blätterigkrystallinisch. Wird lösung des Salzes angesäuert und gekocht, so geht es Orthophosphat über, nicht in rein wässeriger Lösung. st die letztere bei wochenlangem Kochen im Stande, ase Alkali zu entziehen und z. B. Trinatrium-Orthot zu liefern:



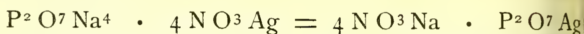
$$P^2 O^7 Na^4 + Na^2 O = 2 P O^4 Na^3.$$

-d die durch Essigsäure angesäuerte Auflösung des en Tetranatrium - Pyrophosphates mit Alcohol über-, so bilden sich wasserfreie Krystalle von Di-Pyrophosphat, aus Wasser umkrystallisirt der Formel $a^2 H^2 + 6 O H^2$ entsprechend. Wasserfrei erhält man bei 200° auch aus dem Mononatrium - Orthophosphat $H^2 + O H^2$.

Pyrophosphate des Ammoniums, Natriums, Kaliums Wasser löslich, nicht die übrigen Pyrophosphorsäure-Diejenigen der Schwermetalle (Ausnahme bei Queckorid, § 283), so wie auch die des Aluminiums und ıms unterscheiden sich von den Orthophosphaten höchst d dadurch, dass sie von gesättigten Lösungen der sphate der Alkalimetalle, namentlich auch des Natriumsphates, aufgenommen werden. Derartige Lösungen nicht getrübt durch Ammoniak und alkalische Carbohl aber durch Aetznatron und Aetzkali, ausgenommen effende mit Alaun dargestellte Lösung. In solchen gen von Pyrophosphaten wird selbst durch Orthophosıg kein Niederschlag hervorgerufen und die gesättigte Aufes Natriumpyrophosphates ist sogar im Stande, Orthoe klar aufzulösen, so z. B. das in Wasser unlösliche che Ammonium-Magnesiumphosphat $PO^4 Mg NH^4 + 6 OH^2$.

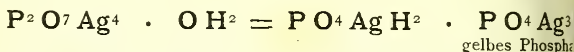
neutralem Silbernitrat gibt das Natriumpyrophosphat ıweren, im Gegensatze zum orthophosphorsauren Sil-

ber, *weissen* Niederschlag, während die Flüssigkeit, sofern ich das Natriumphosphat vorwaltet, neutral ist:



$$P^2O^7Na^4 \cdot 4NO^3Ag = 4NO^3Na \cdot P^2O^7Ag$$

Nicht bei 100°, aber in geschlossener Röhre mit Wasse auf 280° erhitzt, liefert das Silberpyrophosphat eine Aufl von Monosilberorthophosphat und gelbes gewöhnliches phosphat:



$$P^2O^7Ag^4 \cdot OH^2 = PO^4AgH^2 \cdot PO^4Ag^3$$

gelbes Phospha

Auch beim Erwärmen mit Natriumorthophosphat wir da Silberpyrophosphat gelb:



$$3\ P^2O^7Ag^4 \cdot 4\ PO^4Na^2H$$

$$= P^2O^7Na^4 \cdot 2\,P^2O^7Na^2H^2 \cdot 4PO^4Ag^3$$

Essigsäure löst selbst in der Wärme das Silberpyro phat nicht auf.

Zersetzt man das Pyrophosphat des Silbers oder Blei Schwefelwasserstoff, so zeigt das Filtrat die Eigenschafte Pyrophosphorsäure. Es erzeugt z. B. in Chlorcalcium, (baryum und in Eiweisslösung keine Fällung, in Ammo molybdat erst nach längerem Kochen einen gelben Ni schlag.

Prüfung. Im allgemeinen wie die des vorhergehe Orthophosphates; der Glührückstand des Natriumpyropho tes muss nahezu 60 pC betragen. Im Glasrohr erhitzt gi das Wasser ab ohne zu schmelzen. Die Auflösung de glühten und des unveränderten Salzes mit möglichst v Silbernitratlösung überschichtet, zeigt eine rein *weisse* Trüb welche beim Umschütteln wieder verschwindet, sofern ein nügender Überschuss von Pyrophosphat und nicht etwa C silber vorhanden ist.

Die angesäuerte Auflösung des Pyrophosphates wird d Baryumsalze gefällt, auch wenn sie frei von Schwefelsäure das in Natriumpyrophosphat sehr wenig lösliche pyrophosp saure Baryum verschwindet erst wieder beim Erwärmen viel Salpetersäure oder Salzsäure, nicht durch Essigsäure. pyrophosphorsaure Natrium muss ferner die oben erwäh unterscheidenden Merkmale, auch zu Eisenchlorid das Ferrum pyrophosphoricum natronatum (§ 320) erwä Verhalten darbieten. Kupfervitriol erzeugt in der Auflös des Pyrophosphates einen weissen Niederschlag, welcher

schusse der ersteren ebenfalls leicht mit tief blauer uflöst und auch beim Kochen nicht wieder herausfällt; an der siedenden Flüssigkeit Traubenzucker zu, so sich Kupferoxydul ab, was in der Kälte nicht der Fall se Eigenthümlichkeiten zeigen sich, wie aus den oben en Thatsachen hervorgeht, auch dann noch, wenn das sphat sehr stark mit Orthophosphat verunreinigt ist. dieses zu prüfen, zerreibt man das Präparat und zieht erholt mit einer zur Auflösung bei weitem nicht hin- en Menge Wasser aus. Diese Flüssigkeit (a) wird rei- Orthophosphat, sein als der zurückgebliebene Antheil es. Von letzterem löst man nun etwas in Wasser auf, bernitrat zu, giesst die Flüssigkeit weg und kocht den Niederschlag von Silberpyrophosphat mit der Lösung urch er gelb wird, sofern erhebliche Mengen Ortho- t vorhanden waren. Bei noch stärkerem Gehalte an i wird die Flüssigkeit (a) mit wenig Silberlösung über- zwar wohl noch im ersten Augenblicke einen weissen hlag geben, der beim Umschütteln verschwindet. Da- aber, namentlich beim Erwärmen, gelbes Silberortho- : auf. Geringe Mengen Natriumorthophosphat werden ch hier durch das Pyrophosphat verdeckt. Da mit rat betupfte Krystalle des erstern sich gelb färben, so auch wohl einzelne Orthophosphat - Krystalle in einem e durch dieses Mittel, wie auch an ihrer Schmelzbarkeit erkannt werden.

chichte. Nachdem MARGGRAF 1746 die gelbe Farbe erorthophosphates hervorgehoben hatte, zeigte CLARK ss die Auflösung des geglühten Natriumphosphates mit inmehr einen weissen Niederschlag gebe (vergl. Ge- der Phosphorsäure) und stellte das obige Salz dar.

§ 225. BORAX. — NATRIUM BORICUM.

kommen. Borax findet sich reichlich in vielen Salz- ten, besonders im Bereiche vulcanischer Thätigkeit, ystallisirt unter dem Namen *Tinkal* weit verbreitet s tibetanische Seegebiet, sowohl im nordwestlichsten Ladak, als auch im Osten, besonders am See von Bul ördlich vom Tengri - Nor. Der Tinkal ist mit einer gen, nicht genauer bekannten, zum Theil vermuthlich Sammlern zugesetzten Substanz verunreinigt. Un-

geachtet der „Soffioni“, welche auch in Tibet nicht f scheint in diesen Gegenden nicht freie Borsäure aufzu wie in Toscana (vergl. Borsäure § 202).

Das Wasser des Urmia-Sees im Nordwesten Persiens hält ungefähr $^1/_2$ pC Borax; auch Ceylon hat Borax aufzuw

In den regenarmen Steppen Nevadas und Californiens tert da und dort in der Nähe der Salzseen Borax und *Bo- natrocalcit* massenhaft aus. Letzterer, ein wechselndes kr wasserreiches Gemenge von Borax und Calciumborat, bis 40 pC Borsäure enthaltend, vielleicht in reinstem Zustand Verbindung $(B^4O^7)^3Ca^2Na^2 + 18OH^2$ mit 45 pC B^2O^3 81 pC $B(OH)^3$ darstellend, scheint durch Einwirkung von B auf Gyps zu entstehen, oft wohl ebenfalls in Folge vulcani Einflüsse, zum Theil ohne diese auf nassem Wege.

Auch Südamerica besitzt an der Grenze der Salpeter (vergl. Natriumnitrat) der Pampa de Tamarugal grosse Me von Boronatrocalcit in krystallinischen Knollen, dort genannt.

Darstellung. Aus dem erwähnten Rohmaterial wird so in Tibet als in Californien durch Auslesen Borax gewo welcher, obgleich ziemlich unrein, zu technischen Zwecken Theil unmittelbar dienlich ist. Durch Umkrystallisiren desse und durch Eindampfen des Wassers der californischen La werden grosse Mengen Borax erhalten. Je nach den P verhältnissen verarbeitet man auch zeitweise den Boron calcit und Stassfurtit (s. bei Borsäure) auf Borax. D kann durch Zerlegung vermittelst Soda oder Aetznatron trockenem oder nassem Wege geschehen, oder auch indem die dem Calciumborat genau entsprechende Menge Schw säure zusetzt und die vom Gyps abgezogene Flüssigkeit Soda neutralisirt. An Wasser gibt der Boronatrocalcit se bei Siedhitze wenig Borax ab.

Die grössten Mengen Borax werden gegenwärtig mit canischer Borsäure dargestellt, indem man sie, wie in England, Soda schmilzt und die Masse in Wasser löst, oder indem (in Frankreich) die Borsäure in kochende Sodalösung eintr Das als Borat die rohe Säure verunreinigende Ammon welches bei diesen Zersetzungen frei wird, fängt man in Schw säure auf.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss der Borax krystallisirt werden, bis er aufs neue aufgelöst und abgedan kicht mehr eine gelbliche Mutterlauge liefert.

sammensetzung.

4 B 44			oder	$2 B^2 O^3$	140	36,7
7 O 112	202	52,9		$Na^2 O$	62	16,2
2 Na 46				$10 OH^2$	180	47,1
o OH^2	180	47,1				
$a^2 + 10 OH^2$	382	100,0			382	100,0

r Borax, das beständigste, am leichtesten entstehende
ıborat, ist das Salz einer bei Borsäure (p. 552) angeführ-
cht darstellbaren Polyborsäure, der Tetraborsäure
I^2.

ırch Glühen von Natron oder trockenem Natriumcarbonat
rax und Auflösen der Masse in wenig Wasser, oder
Einkochen einer mit Aetznatron versetzten Boraxlösung
Syrupsconsistenz erhält man triklinische Krystalle des
$BO^2Na + 4 OH^2$. Das auf trockenem Wege in kry-
chem Zustande erhaltene Borat BO^3Na^3 liefert beim
n in Wasser das gleiche Salz $BO^2Na + 4 OH^2$.

§ 226.

genschaften. Der Borax bildet grosse monoklinische Säulen
₂ spec. Gew. bei 17°, welche kaum etwas weicher sind
insalz und sich an trockener Luft trüben. Doch be-
‹t sich die Verwitterung auf die Oberfläche; über
elsäure verlieren die Krystalle in 8 Tagen nur ein
ihres Wassergehaltes und in 3/4 Jahren sehr allmählich
lfte. Zur Auflösung, welche ohne merkliche Temperatur-
ıg erfolgt, bedarf der Borax 35 Th. Wasser von 0°,
bei 20°, und nur die Hälfte seines Gewichtes
)°. Die Lösungen schmecken und reagiren alkalisch,
jedoch in letzterer Hinsicht Abweichungen vom Ver-
der alkalischen Hydroxyde und Carbonate. Wässerige
eingeistige Tinctur der Blumen von Malva arborea z. B.
ırch Aetzlauge, Soda oder Ammoniak grün, durch Borax
ır grünlichroth; erst bei starker Verdünnung der Borax-
bewirkt sie eine etwas mehr grünliche Färbung des
auszuges. Nach dem Ansäuern zeigt Borax das bei
re (p. 551) angegebene Verhalten zu Curcuma und Lakmus.
ird Boraxlösung abgedampft bis sich eine auch nach
mrühren nicht mehr verschwindende Salzhaut bildet,
in ein auf 60 bis 80° erwärmtes Gefäss gegossen und
d eines Tages bei ganz allmählich auf 60° sinkender

Temperatur ruhig stehend erhalten, so findet man nach em Durchstechen der Salzkruste und Abgiessen der Mutterlauge Krystalle der Verbindung $B^4O^7Na^2 + 5OH^2$. Sie gehören dem hexagonalen System an, sehen aber regulären Octaëdern so ähnlich, dass sie früher als *octaëdrischer Borax* bezeichnet wurden. Sie sind etwas härter und schwerer als der gewöhnliche Borax, springen nicht beim Erwärmen, blähen sich in der Hitze weniger auf und sind daher zum technischen Gebrauch, z. B. beim Löthen, zweckmässiger, pflegen aber im Handel nicht vorzukommen, obschon sie fabrikmässig leicht dargestellt werden können. Bei 100° getrockneter gewöhnlicher Borax leistet in den meisten Fällen die gleichen Dienste.

An warmer trockener Luft, besonders im Sonnenschein, verwittern die Krystalle des rhombischen Boraxes, nehmen jedoch aus feuchter Luft $5OH^2$ auf. Die Auflösung, aus welcher der sogenannte octaëdrische, richtiger *rhomboëdrische Borax* angeschossen ist, gibt bei Abkühlung unter 60° Krystalle des zehnfach gewässerten Salzes.

Rasch erhitzt zerspringt der Borax, gibt unter Aufblähen, ohne sich zu verflüssigen, Wasser ab, wird schwammig, in noch höherer Temperatur zähflüssig und liefert eine beim Erkalten amorph bleibende Masse von 2,37 spec. Gew. Dieses *„Boraxglas“* ist so hart, dass es Flussspat und manche Glassorten mit Leichtigkeit ritzt; es zieht aus der Luft sehr langsam 10 Mol. Wasser an und löst sich in Wasser träge und ohne Temperaturänderung auf. Das Boraxglas besitzt die in der Technik und der Löthrohranalyse werthvolle Fähigkeit, Metalloxyde (zum Theil mit bezeichnenden Färbungen) aufzulösen. Ueberschichtet man Natrium in einem Glasröhrchen mit gepulvertem Boraxglas, so wird die Mischung beim Erhitzen in der einfachen Gasflamme durch reducirtes Bor schwarz oder grau; ebenso wirkt rother Phosphor, den man mit Boraxglas innig gemengt mässiger Glühhitze aussetzt.

Entwässertes Glycerin nimmt bei 80° sein gleiches Gewicht Borax auf und lässt ihn nur langsam wieder zum Theil auskrystallisiren. In Alcohol ist der Borax nicht löslich; versetzt man seine gesättigte wässerige Lösung mit Weingeist, bis eben eine Trübung einzutreten beginnt, so schiesst der Borax in den gewöhnlichen wohl ausgebildeten Formen des monoklinischen Systems an. Dieses findet nicht statt, wenn man die Borax-auflösung vorher mit einer Säure neutralisirt oder übersättigt, deren Natriumsalz in Weingeist löslich ist. Die entsprechende Menge Borsäure, welche hierbei in Freiheit gesetzt wire, bleibt in dem verdünnten Weingeist gelöst und verhindert die Abscheidung von Borat.

Ih:r alkalischen Beschaffenheit halber vermag die wässerige itti e Boraxlösung Substanzen reichlich aufzunehmen, welche m Natrium zu verbinden geneigt sind, wie z. B. Kohlen-re, chwefelwasserstoff, Jod, Brom, arsenige Säure, Salicyl-re. Beim Erhitzen derartiger Lösungen bemächtigt sich die säu wieder des ihr vorübergehend entzogenen Natriums, das man beim Eindampfen wieder Borax erhält, sofern die eff de Substanz flüchtig genug ist.

M nesiumsulfat gibt in der Kälte eine klare Mischung mit rsc issiger Boraxlösung; beim Kochen scheidet sich Magne-nhy roxyd ab, weil in Folge theilweiser Zerlegung des axe Natriumhydroxyd zur Wirkung gelangt. In der Kälte d se wieder aufgehoben und die Flüssigkeit klärt sich anr Wenn man das Magnesiumsulfat dem Borax gegenüber wal n lässt, so erfolgt selbst bei höherer Temperatur keine ung Boraxlösung vermag auch in der Kälte, nicht in der rme Magnesiumcarbonat aufzulösen.

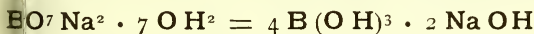
In Chlorbaryum und Baryumnitrat erzeugt Borax einen ders hlag, welcher besonders in der Wärme von reichlicher ese tem Baryumsalze wieder aufgelöst wird. Aehnliches halt n zeigt der Borax auch den Calciumsalzen gegenüber.

Di e Erscheinungen sind bedingt durch den Zerfall des axe welcher unter manigfachen Umständen in Borsäure Al ali oder neue, diesem letztern ähnlich wirkende alkali-her Metaborate zerlegt wird, z. B.:



$$B O^7 Na^2 \cdot 3 O H^2 = 2 B(O H)^3 \cdot 2 B O^2 Na$$

Borsäure metaborsaures Natrium



$$B O^7 Na^2 \cdot 7 O H^2 = 4 B(O H)^3 \cdot 2 Na O H$$

Da die Borsäure in Weingeist reichlicher löslich ist, als in sser so wird dieser Zerfall des Boraxes durch Verdünnung er ässerigen Auflösung mit Weingeist sehr befördert. setz man gesättigte wässerige Boraxlösung mit ein wenig mu nctur und färbt die Flüssigkeit durch die eben hin-hen Menge Borsäure oder Essigsäure deutlich roth, so au Zusatz von Weingeist wieder die blaue Farbe auf. axlö ung, welche durch Lakmus blau gefärbt, hierauf bis ebe beginnenden Röthung mit Borsäure versetzt und er-mt ird, nimmt blaue Farbe an und geht in der Kälte der roth zurück. Aehnliches Verhalten zeigen auch ge-se z ar neutrale, aber doch auf Lakmus alkalisch wirkende ze, ie z. B. das Natriumacetat.

Sil rnitrat wird durch Borsäure nicht verändert; löst man r Borax in 30 Th. Wasser auf und lässt zu einem Kubik-

centimeter der Flüssigkeit einen Tropfen neutraler Silberlö (1,70 Nitrat in 100 Wasser) treten, so scheidet sich w Silberborat aus, das sich beim Umschütteln wieder auflöst, ein zweiter Tropfen kann noch ohne bleibende Trübun gesetzt werden, indem die Flüssigkeit sich jedenfalls bei vorsichtiger Erwärmung auf ungefähr 60° klärt. Bringt sie in die Gasflamme, so tritt beim Aufkochen eine starke bung ein, das gelöste Silberborat wird unter Abscheidung Silberoxyd zersetzt. Im durchfallenden Lichte erschein Flüssigkeit blau, im auffallenden braun, so lange nämlich Silberoxyd noch darin schwebt. Fügt man zu der Boraxlö sofort mehrere Tropfen Silbernitrat und filtrirt den we Niederschlag ab, so erhält man eine vollkommen klare Flü keit, in welcher beim Aufkochen auch wieder alkalische action zur Geltung kommt und Abscheidung von Silber aus der geringen Menge des in der Lösung enthaltenen Si borates bewirkt. Beim Erkalten löst sich dasselbe nicht w auf. Es versteht sich, dass hingegen durch wenig Bora überschüssigem Silbernitrat kein Silberoxyd gefällt wird.

Die alkalische Wirkung der Boraxlösung wird also die Wärme sowie durch Verdünnung mit Weingeist und W erhöht, was der alkalimetrischen Bestimmung des Boraxes d Titriren im Wege steht.

In manchen Fällen bleibt diese Alkalinität sehr schw so wird z. B. Milchzucker durch kochende gesättigte Bo lösung nicht braun gefärbt, und Wismuttartrat, das man Mischung beifügt, wird nicht reducirt, während beides ein wenn man den Borax durch Soda ersetzt.

Prüfung. Die Gegenwart der Borsäure wird mittelst bei derselben erwähnten Reactionen erwiesen; nach Ausfäl der Borsäure durch überschüssige Salzsäure dampft man Wasserbade zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wa auf, dampft nochmals ein und wiederholt dieses Verfahren, alle freie Salzsäure verjagt ist. Hierauf bestimmt man in Auflösung das durch Natrium gebundene Chlor. 382 Th. B nehmen in dieser Weise 71 Th. Chlor auf; liefert die Cl bestimmung hiermit in genügendem Einklange stehende Zal so liegt darin die beste Gewähr für die Reinheit des Sa Zur Bestätigung dient die Bestimmung des Wassergeha welche auch mit Rücksicht auf den rhomboëdrischen B auszuführen ist, der nur 30,8 pC Wasser enthält. Der grös Gleichmässigkeit wegen ist derselbe vom pharmaceutischen brauche auszuschliessen.

U den Wassergehalt zu beurtheilen, genügt es, eine ge-
Menge Boraxkrystalle, ungefähr 2 g, während eines
m Wasserbade zu trocknen. Bei richtiger Beschaffen-
lieren sie, ohne beträchtlich zusammenzusintern, rasch
H fte ihres Wassers; erst bei 130° beträgt nach mehre-
T gen die Gewichtsabnahme allmählich bis 37 pC. Der
édrische Borax gibt im Wasserbade kaum einige we-
ocente ab, bei 130° nur sehr langsam, ungefähr
pC

U den gesammten Wassergehalt zu bestimmen, trocknet
g Borax im Wasserbade und trägt ihn nach und nach
geräumigen bedeckten Platintiegel, den man jedesmal
Schmelzen des Boraxes erhitzt, so dass zuletzt die
Menge in ruhigen Fluss gelangt.

D Abwesenheit der Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlen-
ird nach Zusatz von Salpetersäure zu der wässerigen
sung dargethan und letztere endlich auf Salpetersäure
P sphorsäure geprüft. Mischt sich die gesättigte Borax-
in der Kälte klar mit Magnesiumsulfat, so ist Phosphor-
chon ausgeschossen.

A f Kalium kann aus den bei Boraxweinstein (§ 236) er-
en Gründen nicht sogleich durch Weinsäure geprüft
Man muss sich dazu des Platinchlorids bedienen oder
B raxlösung mit Salzsäure wiederholt eindampfen, dem
nde mit Weingeist die Borsäure entziehen und endlich
C ornatrium in Wasser gelöst mit Weinsäure prüfen.

I der Borax, wie so häufig, durch organische Substanzen
inigt, so erhält man beim Umkrystallisiren eine braune
uge, welche nach dem Eindampfen gefärbten Borax
sst, der sich in der Glühhitze schwärzt.

G schichte. Das vermuthlich aus der griechischen in die
e Sprache übergegangene, nicht genauer zu erklärende
orax oder Baurach wurde, wie es scheint, von den
en Chemikern des frühern Mittelalters mehreren in der
vorkommenden krystallisirten Salzen beigelegt, z. B.
nserem heutigen Borax auch wohl der Soda, dem Sal-
d Salmiak. Doch ist nicht zu bezweifeln, dass unter
N men Borax der Tinkal aus Hochasien im XII. Jahrhun-
d ch die Venetianer nach Europa kam und dass der z. B.
BASILIUS VALENTINUS im XV. Jahrhundert genannte *Vene-*
e Borax raffinirter Tinkal war. Die Venetianer besei-
ie oben schon erwähnten Unreinigkeiten des Boraxes
Glühen desselben für sich oder mit etwas Salpeter oder
ohl durch Kochen des Tinkals mit Kalkmilch. Zu An-

fang des XVI. Jahrhunderts, vermuthlich schon früher, wde auch in Antwerpen Tinkal raffinirt. 1748 zeigte BARON (s. e-schichte der Borsäure), wie der Borax aus seinen Bestandth zusammengesetzt werden könne, aber die erste Fabrik zur r-stellung desselben, aus toscanischer Borsäure, wurde erst 5 durch PAYEN und COSTA in Paris errichtet.

§ 227. MONONATRIUMCARBONAT. — NATRIUM BICA-BONICUM.

Vorkommen. Die an Kohlensäure reichen Mineralquen (Säuerlinge) pflegen dieses Salz, doch höchstens bis zu u-fähr $^1/_2$ pC zu enthalten. Zu den berühmtesten gehören Wässer von Vichy im nördlichen Theile des vulkanischen Gebi der Auvergne und Bilin im nordwestlichen Böhmen. $^3/_5$ des dampfungsrückstandes des Biliner Wassers bestehen aus CO^3

Bildung. Das Mononatriumcarbonat, auch doppelt kohl saures Natrium, primäres Natriumcarbonat oder Bicarbonat nannt, entsteht leicht aus den andern Natriumcarbonaten du Aufnahme von Kohlensäureanhydrid bei Gegenwart von Was Löst man z. B. Soda in 2 Th. Wasser und bringt damit o zu schütteln eine wässerige Säure zusammen, so entweicht ein Theil des Kohlensäureanhydrides und der andere verbin sich mit dem Dinatriumsalze und krystallisirt als Mononatri carbonat, welches weniger löslich ist.

Darstellung. Man breitet verwitterte Soda in dün Schicht auf Schalen oder Hürden in Räumen aus, denen m Kohlensäure durch Zersetzung von Kalkstein, Dolomit o Magnesit zuführt, oder man benutzt die Kohlensäure, wel sich durch Gärungsprocesse entwickelt oder dem Erdinn entströmt. Dieselbe wird unter Erhitzung aufgenomm wobei auch eine theilweise Verflüssigung eintritt, sofern Verwitterung der Soda nur unvollständig durchgeführt word war. Das in Freiheit gesetzte Krystallwasser fliesst mit ein grossen Theil der fremden Salze und etwas Mononatriumc bonat beladen ab und findet leicht wieder Verwendung. D Mononatriumcarbonat wird schliesslich im Kohlensäurestr bei 40° getrocknet.

Der Verbrauch dieses Salzes beschränkt sich wesentli auf die Pharmacie, so dass es im Vergleiche zur Soda nur verschwindender Menge dargestellt wird.

Zusammensetzung.

C	12	14,3		oder		
3 O	48	57,1		(a)		
Na	23	27,4	NaOH	40	47,6	
H	1	1,2	CO^2	44	52,4	
CO^3NaH	84	100,0		84	100,0	

oder

(b)			(c)		
CO^3Na^2	106	63,1	Na^2O	62	36,9
CO^3H^2	62	36,9	$2CO^2$	88 }	63,1
			OH^2	18 }	
$2CO^3NaH$	168	100,0		168	100,0

igenschaften. Ruhig aus mit Säure versetzter Soda- krystallisirend bildet das Salz grosse monoklinische in grösserem Masstabe dargestellt meist krystallinische von 2,22 spec. Gew. bei 16°, ist also erheblich dichter Soda. Es schmeckt und reagirt schwach alkalisch, ver- jedoch z. B. Curcuma nicht. Es geht allmählich, be- wenn es in gepulvertem Zustande ausgebreitet wird, . 627 erwähnte Pyrocarbonat oder Sesquicarbonat über, natürliche Ablagerungen in solcher Art entstanden sein

Erwärmt man das gepulverte Mononatriumcarbonat in Luftstrome auf 100°, so verliert es sehr bald 36,9 pC äureanhydrid und Wasser, entsprechend der obigen ung nach (b). Feuchtes Salz erleidet noch leichter der Kälte allmählich diese Umwandlung in Dinatrium- t und die Auflösung gibt, besonders in der Wärme, cht Kohlensäure ab.

Bei 0° löst sich das Salz in 14,5 Th. Wasser, bei 15° in , bei 50° in 6,9, wobei sich jedoch schon Dinatriumcarbonat t, indem sich Kohlensäure selbst bei 14° zu entwickeln Die Auflösung des Bicarbonates verhält sich in mehr- Hinsicht anders als die der Soda. Magnesiumsalze z. B. durch letztere sogleich, durch Sesquicarbonat (Pyro- t) erst nach einiger Zeit, durch die Lösung des Bicar- in der Kälte gar nicht gefällt.

Aus Sublimatlösung wird durch Sodalösung Quecksilber- rid und Oxyd als braunes Pulver gefällt, durch Bicar- doch entsteht rothes krystallinisches Oxychlorid (siehe Sublimat § 283), wenn Sublimat und Mononatriumcarbonat hältnisse ihrer Moleculargewichte zusammenkommen. em aber bildet sich auch eine farblose in Wasser und em Bicarbonat etwas lösliche Doppelverbindung, ver-

muthlich ein Mercuri-Natriumcarbonat, immerhin unter weichung eines Theiles der Kohlensäure. Wenn also sel Bicarbonat mit wenig Sublimat zusammengebracht wir bildet sich hauptsächlich, besonders bei angemessener dünnung nur diese Doppelverbindung, d. h. es entsteht ent kein Niederschlag oder eine weissliche Trübung, und erst s erscheint rothes Oxychlorid, indem auch die Lösung sich r Nur das reine Bicarbonat verhält sich so; Beimischung Aetznatron, Chlornatrium und Natriumsulfat veränderr Reaction in verschiedener Richtung. Namentlich entstehe rothbraunen Quecksilberoxychloride viel früher bei Gegei der andern Natriumcarbonate.

Prüfung. Diese ist zunächst auf die bei der Soda § erwähnten Verunreinigungen zu richten, wobei namentlich Abwesenheit von Chlornatrium, so wie von Ammoniak zu dern ist; stammt das Präparat aus dem bei Soda erwä Ammoniak-Soda-Process, so ist ein Gehalt an Ammo carbonat leicht möglich. Man erwärmt hierauf das Salz langsam zu gelinder Glühhitze; um den Gewichtsverlust zu stimmen, welcher wie schon erwähnt $36_{,9}$ pC betragen mi wenn das Bicarbonat völlig rein von Soda oder Sesquicarl ist. Im kleinem Masstabe lässt sich dieses wohl errei wenn Krystalle des Bicarbonates rasch mit Weingeist a waschen und sogleich nach dem Abdunsten des Alcohols u sucht werden. Bei der Neigung der Kohlensäure, aus Bicarbonat zu entweichen, ist es aber begreiflich, dass Glührückstand des fabrikmässig bereiteten Salzes immer e höher ausfallen wird, da sich unvermeidlich durch Abduns der Kohlensäure etwas Dinatriumcarbonat bildet. Dasselbe trägt erfahrungsgemäss nicht leicht weniger als etwa 3 eine Menge, welche der Verwendbarkeit des Salzes in der P macie keinen Eintrag thut. Zu verwerfen ist nur ein Bicarb mit höherem Gehalte an Dinatriumcarbonat (neutralem Carbo). Durch empirische Versuche ist festgestellt, dass ein Gehalt mehr als 3 pC sich in folgender Weise erkennen lässt. löst 2 g des zu prüfenden Bicarbonates durch Einsenker 30 g kalten Wassers ohne zu schütteln in einem verschlosse Glase auf und giesst die Flüssigkeit zu einer klaren ka Auflösung von $0_{,25}$ g Sublimat in 5 cc Wasser, worauf in nächsten drei Minuten nur eine weissliche Trübung, nicht a ein rother Absatz erscheinen darf. Letzterer würde du Sodagehalt der Waare bei mehr als 3 pC sogleich her gerufen. Diese Probe ist nur zulässig, wenn die Waare von Chlornatrium ist, denn letzteres verhindert die Entsteh gelber oder rother Niederschläge im Sublimat.

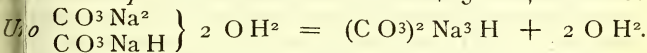
n weitern Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Bicarbo-ewährt die Bestimmung seines Kohlensäuregehaltes durch ung einer gewogenen Menge in einem dazu geeigneten te oder auch nach der bei Kalium carbonicum angege-lethode mit Kaliumdichromat im Tiegel. Der Gewichts- soll, im ersteren Falle, nach der oben aufgestellten ung (a) 52,4 pC betragen, wird aber aus den eben er- Gründen diese Zahl nicht leicht erreichen. Im zweiten erden, nach Rechnung (c), an Kohlensäure und Wasser ausgetrieben.

sonst richtig beschaffenes Salz, das die Sublimatprobe ıshält, kann durch Befeuchten mit kohlensäurereichem , Auswaschen mit Weingeist und rasches Trocknen ı Papier bei 17 bis 20° verbessert werden.

schichte. Das Mononatriumcarbonat ist 1801 von IN ROSE dem Jüngern entdeckt worden; er gab an, es ımmengesetzt aus 37 pC Natron, 49 Kohlensäure und ser.

DINATRIUMCARBONAT. — NATRIUM CARBONICUM.

rkommen. Natriumcarbonat kommt in sehr vielen Mi-ssern vor, meist in Form von Monocarbonat. Unter n Umständen wittert Natriumcarbonat auch an Mauern d in vielen sehr regenarmen Gegenden finden sich an-: Efflorescenzen desselben. So z. B. in der argentini-rovinz Catamarca am Ostabhange der Cordilleren unter nen *Ccollpa* das Carbonat $CO^3Na^2 + 3OH^2$, in Mexico



o $\left.\begin{matrix} CO^3Na^2 \\ CO^3NaH \end{matrix}\right\} 2\,OH^2 = (CO^3)^2Na^3H + 2\,OH^2.$

na (Na-tron) am ehemaligen Nilarme im westlichen es Deltas und viele ähnliche Ablagerungen bei Szegedin rn, in Tibet, in Ostindien, in Fezzan und Bornu in frica, in Californien, in Wyoming, welche an Ort und ım Waschen benutzt werden. Dieselben sind aufzufassen enge von Mononatriumcarbonat mit Dinatriumcarbonat, assergehalt wenig beständig ist. Ein solches Salz, z. B. $aH + CO^3Na^2 + 2OH^2 = C^3O^8Na^4 + 3OH^2$ ch auch ableiten von einer hypothetischen Polykohlen-ler Pyrokohlensäure $C^3O^8H^4$ (p. 558).

ler Pflanzenwelt ist das Kalium bei weitem mehr ver-als das Natrium, aber gewisse Pflanzen, besonders aus ilie der Chenopodiaceen im weitern Sinne, welche in

der Nähe des Meeres wachsen, besitzen die Fähigkeit, Natrium anzueignen und in Salze organischer Säuren zu wandeln. Die Asche derartiger Pflanzen ist daher soda und zwar sogar in höherem Grade, als die der eigentlic Meer selbst bewohnenden Tange. Solche an Natriumcar mehr oder weniger reiche Aschen mit 4 bis höchstens 3 p dieses Salzes wurden früher an den atlantischen Küsten Eu und in den Mittelmeerländern, besonders unter den N *Barrilla*, *Salicor* und *Blanquette*, in einiger Menge darge jetzt höchstens noch in untergeordnetem Masstabe in Sard Marocco und den Salzsteppen Hochasiens, welche auf heuren Strecken ebenfalls mit jener Chenopodiaceenflora deckt sind.

Darstellung. Die Fabrication der Soda besteht au genden Operationen:

I. *Sulfatbildung*, nämlich Zersetzung des Kochsalzes Schwefelsäure.

II. Umwandlung des Natriumsulfates in *Rohsoda*.

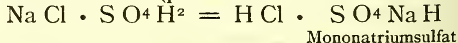
III. *Auslaugen* der Masse.

IV. *Eindampfen* der Lauge, Aussoggen des *Sodasalze*

V. Calciniren des *Sodasalzes*.

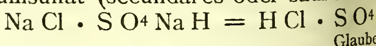
VI. Darstellung der *Sodakrystalle*.

I. Das Kochsalz wird in grossen gusseisernen Schalen wenn eisenfreie Soda verlangt wird, in Bleipfannen in h Temperatur mit der zur Zersetzung hinreichenden M Schwefelsäure (Kammersäure p. 514) übergossen, wod zuerst Mononatriumsulfat (primäres oder saures Natriumsu entsteht:



$$NaCl \cdot SO^4H^2 = HCl \cdot \underset{\text{Mononatriumsulfat}}{SO^4NaH}$$

Dieses wird weiterhin in eine direct durch die Flar geheizte Muffel aus Backsteinen geschafft und bei stärk Hitze die vollständige Umwandlung alles noch vorhande Chlornatriums in Dinatriumsulfat (secundäres oder saures Su Glaubersalz) erreicht:



$$NaCl \cdot SO^4NaH = HCl \cdot \underset{\text{Glaube}}{SO^4}$$

Die von der Muffel abziehenden Feuergase erwärmen Zersetzungspfannen; Muffel und Pfannen stellen den „Sul ofen“ dar.

e entweichende Salzsäure wird möglichst vollständig, bis gefähr 5 pC, in der § 188 angedeuteten Weise aufge- um sie zu verwerthen und die Verschlechterung der häre zu vermeiden.

e Sulfatbildung kann auch nach einem noch wenig ver- n Verfahren bei Rothglut durch Schwefeldioxyd, Luft asserdampf erreicht werden:



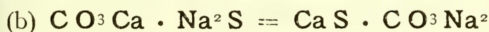
$$2\,NaCl \cdot SO^2 \cdot O \cdot OH^2 = 2\,HCl \cdot SO^4Na^2$$

Das Sulfat wird in Carbonat umgewandelt, indem man grob gepulvertem Kalkstein und Kohle innig gemengt igen Fluss, nicht zum eigentlichen Schmelzen bringt. hitzung geschieht entweder in Flammenöfen oder in en, eisernen, ausgemauerten Cylindern. Hierbei voll- sich im wesentlichen folgende Reactionen, welche zum eichzeitig in einander greifen. Zunächst entsteht Schwefel- und Calciumoxyd:



$$O^4Na^2 \cdot 4\,CO^3Ca \cdot 2\,C = 6\,CO^2 \cdot Na^2S \cdot 4\,CaO$$

andern Stellen, wo noch Calciumcarbonat vorhanden sich dasselbe wieder bildet, wirkt das leicht schmel- Schwefelnatrium darauf ein und bildet Schwefelcalcium da:



$$\text{(b)}\quad CO^3Ca \cdot Na^2S = CaS \cdot CO^3Na^2$$

lem sich die Temperatur der Masse erhöht, entwickelt etzt statt des nach Gleichung (a) auftretenden Kohlen- hydrids vielmehr Kohlenoxyd:



$$CO^3Ca \cdot C = CaO \cdot 2\,CO$$

aus der Schmelze hervorbrechenden blauen Flämmchen lenoxydes bekunden die richtige Beendigung des Schmelz- es, dessen Verlauf sich ohne Zweifel nicht so ganz ein- ch obigen drei Gleichungen vollzieht, welche immerhin entlichen Ergebnisse zur Anschauung bringen. Unter treten z. B. auch Ammoniak und Natriumsulfocyanat geordneter Menge auf.

sst man die Gleichungen (a) und (b) nach ihren End- en zusammen, so erhält man als einfachsten Ausdruck labildung:



$$Na^2 \cdot CO^3Ca \cdot 2\,C = 2\,CO^2 \cdot CaS \cdot CO^3Na^2$$

Hiernach müssten die Rohstoffe in folgendem Gewicht[...]r-hältnisse zur Einwirkung gebracht werden:

	SO^4Na^2	CO^3Ca	(
(α)	142	100	2.
In Wirklichkeit kommen Sätze wie z. B. die beiden in zwei grossen deutschen Fabriken eingeführten zur Anwendung:			
(β)	540	540	22(kg
(γ)	150	160	6(„
Die ursprüngliche Vorschrift LEBLANC's lautete	100	100	5(

In den oben sub II erwähnten drehbaren Öfen hat [...]ch die Beschickung nach den an der Spitze stehenden Ver[...]t-nissen (α) bewährt. Gegen Ende der Operation setzt man [...]uf 142 Th. Sulfat noch 14 Th. Kalk zu, wodurch die Roh[...]la die zur Auslaugung günstigste Consistenz erhält und doch [...]ch aus dem Drehofen zum Ausfliessen gebracht werden kann. [...]n 24 Stunden liefert ein solcher 50 000 kg.

Die Beschickung (β) gibt 800 kg, die dritte (γ) 24([...]g Schmelze (Rohsoda). Als Rohmaterial dient jede beliebige [...]rt Kalkstein und Coke oder Steinkohle, sofern ersterer doch [...]n-nähernd rein ist und letztere nicht viel über 6 pC Asche ge[...]. Das Sulfat muss fast neutral und nahezu frei von K[...]-salz sein.

Die poröse, grau röthliche, nach dem Erkalten steinh[...]e Masse besteht in Procenten annähernd aus: Soda [...] Schwefelcalcium 30, Calciumoxyd 10, während ungefähr 5 Procent auf Calciumcarbonat, Eisenoxyd, Chlornatrium, [...]-cate, Kohle und andere Verunreinigungen fallen, welche [...]s den Rohmaterialien und den Ofenräumen stammen und ne[...] bei entstehen. Die Bestandtheile der Masse sind in Berühr[...]g mit der Luft zu Veränderungen und Umsetzungen sehr gene[...], man lässt ihr aber hauptsächlich nur zur Wasseraufnahme Z[...], indem der Uebergang des Aetzkalkes in $Ca(OH)^2$ die [...]-lockerung der Masse in zweckmässiger Weise begünstigt, [...] schreitet nach 2 bis 3 Tagen zur Auslaugung der in faustgro[...] Stücke zerschlagenen Masse.

III. Weitere Veränderungen gehen in dem Gemenge vor, [...]-ches die Rohsoda darstellt, wenn dasselbe mit Wasser in hö[...]-rer Temperatur längere Zeit in Berührung bleibt und di[...] Umsetzungen erfolgen vorherrschend auf Kosten des allein wer[...] vollen Bestandtheiles, des Natriumcarbonates, das in Schwe[...]

übergeht. Die Industrie hat daher mit der äussersten ein höchst vollkommenes Auslaugesystem ausgebildet, bei 30 bis 40° eine rasche und vollständige Erschöpfung des Materiales zu Stande bringt. Die Auslaugegefäss sind eiserne, mit innerem Siebboden versehene Bottiche, welche unter einander durch vom Boden der einen an Oerfläche der folgenden tretende Röhren verbunden sind. einen Bottiche durchsickert das Wasser die Sodaschicht sammelt sich als reichhaltige Lösung unter dem Siebboden, sie durch nachfliessendes Wasser in einen zweiten Bottich gedrückt wird und sich hier weiter bereichert. Im letzten wird schliesslich eine gesättigte Sodalösung anlangen nach dem Abziehen eine noch lange nicht erschöpfte Rohsoda rücklassen.

Dese wird nun mit einer schon etwas reichhaltigen Lauge behandelt, was dadurch ermöglicht wird, dass man die Bottiche ganzen Systems nach Erforderniss in jeder Richtung mit einander in Verbindung bringen kann. Nachdem die Lauge betreffende Salzmasse ausgezogen hat, wird dieselbe weiter ichern Sodaschicht zugeführt, um schliesslich gesättigt anzulangen, wo sie abgezogen wird. Das ganze systematische Verfahren läuft also darauf hinaus, Wasser oder schwache Lösung auf in der Erschöpfung begriffenes Material und umgekehrt reichhaltigere Lösungen auf reichhaltigere Schichten einwirken zu lassen. Es gelingt in dieser Art, mit möglichst wenig Wasser in kürzester Zeit alle Soda auszuziehen.

Hierbei entsteht durch die Einwirkung des Calciumhydrates das Natriumcarbonat Aetznatron und das Schwefelcalcium zur Bildung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium.

Das Aetznatron begünstigt sehr die Bildung eines in der Lauge zum Theil mit grüner bis bräunlicher Farbe löslichen ($Fe^2 S^4 Na^2 + 4 OH^2$?), welches die Sodalösung sehr hartnäckig verunreinigt.

Eine Verminderung des Carbonates tritt ferner ein, wenn Schwefelcalcium der Rohsoda bei längerem Liegen derselben in Sulfat übergeht und sich nun mit Soda umsetzt:

$SO^4 Ca \cdot CO^3 Na^2 = CO^3 Ca \cdot SO^4 Na^2$.

Diese Verluste möglichst zu verringern, ist eines der Ziele jenes systematischen, von JAMES SHANKS erdachten Auslaugeverfahrens. Durchführung desselben bleiben ungefähr 60 pC der Rohsoda als Rückstand zurück, worin über 3/4 des in Form von Schwefelsäure zur Sodafabrication verwendeten Schwefels enthalten sind. Die Verwerthung dieser in grossen Fabriken in gewaltiger Menge angehäuften *Sodarückstände*, besonders die

Wiedergewinnung des Schwefels, ist daher eine sehr wic
Frage geworden, die noch in der Lösung begriffen ist.

IV. Die Lauge wird in grossen flachen Kesseln durch dar hinziehendes Feuer (oberschlägige Feuerung, four à feu versé) eingekocht, die an der Oberfläche entstehende Salz herausgeschafft und neue Lauge nachgefüllt. Durch d *„Aussoggen“* wird zunächst etwas Sulfat beseitigt, das nicl Soda verwandelt worden war oder, wie eben erwähnt, d Rückbildung entstanden sein konnte. Nachher scheidet *Sodasalz* $CO^3Na^2 + OH^2$ aus, bei gewissen Stufen der centration begleitet von Chlornatrium, wenn dergleichen in Rohsoda vorhanden war. Die schliesslich zurückbleib Lauge (sofern nicht zur Trockne verdampft wird) durch Natriumeisensulfid dunkel braunroth gefärbt, daher *Rothl* genannt, enthält hauptsächlich Natriumhydroxyd und Schw natrium neben Carbonat.

Man dampft auch wohl die Lauge in beckenförmig tieften Flammenöfen sofort zur Trockne ein und calcinir gleichen Ofen, so dass weder ausgesoggt noch Mutterl erhalten wird. Das Product enthält dann bis 24 pC natron.

Das Sodasalz wird entweder in dieser Form verkauft calcinirt und raffinirt und die Rothlauge auf Aetznatron (§ oder noch weiter auf Soda verarbeitet. In letzterem I filtrirt man die Lauge durch einen Cokethurm, in welchem ein Kohlensäurestrom begegnet, wobei denn auch das unter erwähnte Schwefeleisennatrium in zurückbleibendes Schw eisen und in lösliches Schwefelnatrium zerlegt wird und teres alsbald in Hyposulfit (p. 600) übergeht.

V. Durch mässiges, nicht bis zur Schmelzung getri nes Glühen des ausgesoggten Salzes erhält man die *calcin Soda*, wasserfreies Dinatriumcarbonat CO^3Na^2, begleitet etwas Sulfat und Sulfit, welche beim Glühen aus dem Schw natrium entstehen. Aetznatron, welches ebenfalls mit in Sodasalz übergehen kann, wird beim Calciniren zum Thei Carbonat, beträgt aber doch oft 10 pC der calcinirten S

§ 229.

VI. Für manche Zwecke, wie namentlich auch für pharmaceutische Verwendung ist krystallisirte Soda erfor lich. Man löst die calcinirte Soda in ungefähr dem doppe Gewichte heissen Wassers auf, lässt in gusseisernen Kes

stlisiren, zieht die Mutterlauge ab und löst die ganze ystlkruste durch Ausstampfen. Nach dem Abtropfen wird rach, am besten vermittelst der Centrifugalmaschine, jedens i einer 15 bis 18° nicht übersteigenden Temperatur geckt und alsbald verpackt.

Iter den verschiedenen Formen des neutralen Natriumboates ist die krystallisirte Soda die theuerste und wird h on der Industrie weniger angewendet, weil ihr Wasseral die Frachtkosten sehr erhöht. Für pharmaceutische ec gibt die grössere Reinheit den Ausschlag, so dass hier zusweise die umkrystallisirte Soda in Betracht kommt. In enFällen lässt sich calcinirte Soda vortheilhafter anwenden, di Verunreinigungen derselben oft nicht störend wirken.

Ie Production der Soda in Europa darf auf mehr als Ml. Kilogramm jährlich angeschlagen werden, wovon Engd liefert.

Andere Methoden der Sodabereitung.

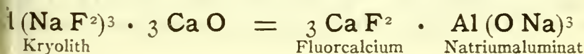
I der Absicht, hauptsächlich die Schwefelsäure zu erspa-, ht man die Umwandlung des Kochsalzes in folgender Art gebmmen. In einer concentrirten Auflösung von Ammoniak, ch durch Destillation von Gaswasser zu erhalten ist, wird ortrium aufgelöst und durch Einleiten von Kohlensäure er Druck Mononatriumcarbonat ausgefällt, während Salmiak en unangegriffenem Kochsalz gelöst bleibt:



$$CO^3(NH^4)H \cdot NaCl = \underset{\text{Salmiak}}{NH^4Cl} \cdot \underset{\text{Mononatriumcarbonat}}{CO^3NaH}$$

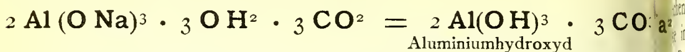
Is durch Centrifugalmaschinen getrennte Mononatriumboat wird gekocht oder geglüht, um Soda und Kohlenre u liefern, welche letztere immer wieder in obiger Weise wehet wird. Aus der Mutterlauge lässt man das Kochsalz glist vollständig krystallisiren, führt es gleichfalls wieder de Kreis der Fabrication zurück und gewinnt weiterhin d Lösung den Salmiak oder verarbeitet sie auf Ammoniak. Ieser 1838 in England aufgetauchte, dann 1854 und 1873 Frkreich und Belgien wieder aufgenommene *Ammoniakda-rocess* ist noch in endgültiger Ausbildung begriffen. tt es Chlornatriums hat man auch wohl Natriumnitrat oder re Sulfat der Sodaöfen herbeigezogen.

Ich der Kryolith (§ 305) kann zur Sodabereitung dienen, em man ihn gepulvert und mit Kreide oder Kalk glüht:



$$\underset{\text{Kryolith}}{l(NaF^2)^3} \cdot 3\,CaO = \underset{\text{Fluorcalcium}}{3\,CaF^2} \cdot \underset{\text{Natriumaluminat}}{Al(ONa)^3}$$

Die letztere mit Wasser in Lösung gebrachte Verbin ng durch Kohlensäure zersetzt, liefert neben Thonerde sehr ne Soda:



$$2\,Al(ONa)^3 \cdot 3\,OH^2 \cdot 3\,CO^2 = \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{2\,Al(OH)^3} \cdot 3\,CO \ldots a^2$$

Die Thonerde hält jedoch hartnäckig einen Theil der da zurück und die ganze Methode leidet an der immer nu e- schränkten Zufuhr des Kryoliths. Nur in der Fabrik Nat na bei Pittsburgh in Pennsylvania werden sehr grosse Me en desselben verarbeitet.

§ 230.

Zusammensetzung der Soda.

	2 Na 46	106	37	oder	Na^2O	62
	C 12				CO^2	44
	3 O 48					
	$10\,OH^2$	180	63		10 OH	180
$CO^3Na^2 + 10\,OH^2$		286	100			286

Eigenschaften. Die mit vollem Wassergehalte krystall te Soda tritt in grossen monoklinischen Krystallen von $1{,}_{440}$ c. Gew. bei 15° auf. Erwärmt man sie im geschlossenen R re auf 34°, so theilen sie sich in das Salz CO^3Na^2 (l^2, welches sich krystallinisch absetzt, und eine oft längere it flüssig vorharrende Lösung, aus welcher sich auch wohl as Carbonat $CO^3Na^2 + 5\,OH^2$ ausscheidet. In trockener ft von $12{,}_5$° verliert die Soda rasch $5\,OH^2$; von 34° ab, so ie über kräftig wasserentziehenden Substanzen gibt die la $9\,OH^2 = 56{,}_6$ Procent ab. Das zurückbleibende Carb at $CO^3Na^2OH^2$ verliert ohne zu schmelzen das Wasser von a 80° ab. Entwässertes Salz zieht aus feuchter Luft unter allmählich wieder $10\,OH^2$ an.

Wasserfreies Natriumcarbonat (Dinatriumcarbonat) löst h unter Wärmeentwickelung, die Sodakrystalle unter Abküh g in Wasser; 1 Th. der letztern wird bei 0° von $4{,}_6$, bei von $1{,}_{58}$, bei 38° von $0{,}_{087}$ Theilen Wasser aufgelöst; in höh r Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Beim Einkochen r Auflösung scheidet sich das Salz $CO^3Na^2OH^2$ (Sodasalz) Mit Soda gesättigtes Wasser kocht bei 104°, 1 Th. des Sa s ist dann gelöst in $0{,}_{18}$ Th. Wasser, oder 100 Th. Lösung halten 84 Th. Soda. Die Lösungen schmecken stark alkali

ägt man 40 Th. gepulverter Soda in 100 Th. Wasser 0,7°, so sinkt das Thermometer auf 1,6°.
ntwässertes Dinatriumcarbonat schmilzt leichter als das echende Kaliumsalz; noch leichter schmelzen beide, wenn sie im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte zusammen . Bei sehr anhaltendem Glühen des Natriumcarbonates t es ein wenig Kohlensäure, besonders wenn gleichzeitig rdampf darüber streicht, auch bei Gegenwart von Eisen- Durch Schwefel wird das Natriumcarbonat erst bei ıngegriffen, das Kaliumcarbonat (vergl. Schwefelkalium) l niedrigerer Temperatur.

Gereinigte Soda. Natrium carbonicum purum.

ɔllen der Soda die letzten Spuren anderer Salze ent- worden, welche noch in den grossen Krystallen enthalten ɔnnen, so löst man 3 Th. derselben in 1 Th. Wasser bis 38° auf und befördert das Krystallisiren der filtrirten nden Lösung durch Umrühren. Die so erhaltenen kleinen le sind leicht von der Mutterlauge zu trennen und mit esättigten Auflösung von reinem Natriumcarbonat aus- hen, bis das Filtrat sich frei von Schwefelsäure, Salz- ınd anderen bei der Prüfung der Soda zu beachtenden gkeiten erweist.
analytischen Zwecken stellt man auch wohl Dinatrium- ıt dar, indem man reines Bicarbonat glüht oder seine ıng anhaltend kocht.

'wässertes Natriumcarbonat. Natrium carbonicum dilapsum.

Krystalle $CO^3Na^2 + 10OH^2$ der gewöhnlichen Soda es gereinigten Präparates verlieren $^9/_{10}$ ihres Krystall- rascher in trockener Luft von 30° bis 34°, als wenn man 34° bis 38° zur Verflüssigung bringt. Es ist einfacher, as zerkleinerten Krystalle nur durch Verwitterung an ier Stelle zu entwässern, als auf dem Feuer. Treibt ıs Austrocknen bis zum Verluste von 56,6 pC, so er- n das schon erwähnte Salz $CO^3Na^2OH^2$, was aber Zeit in Anspruch nimmt. Für Zwecke der Receptur, das entwässerte Natriumcarbonat dienen soll, genügt n 50 pC Wasser beseitigt sind; das Pulver muss in iessenden Gefässen aufgehoben werden.

§ 231.

Prüfung. Bei vielen pharmaceutischen Verwendungen die geringen in der calcinirten und in der krystallisirten S vorhandenen Mengen von Sulfat und Chlorür ohne Nacht wohl aber ist die Gegenwart von Hyposulfit und Schw natrium Na^2S zu beanstanden. Letzteres erzeugt mit salzen oder Silbersalzen sofort schwarze Niederschläge, Salzsäure Schwefelwasserstoff. Natriumhyposulfit (Thiosu ist mit Hülfe der zahlreichen, so höchst eigenthümlichen R tionen (§ 220), welche es darbietet, leicht zu erkennen. D reichlicher löslich ist als das Natriumcarbonat, so wäre vorzugsweise in den Mutterlaugen aufzusuchen, wenn man zu prüfende Soda krystallisiren lässt.

Aus arsenhaltigen Rohstoffen kann Arsen in die Soda ü geführt werden, daher auch die Abwesenheit desselben aller durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle festzu len ist.

Auf Aetznatron wird in derselben Weise geprüft wie Kaliumcarbonat (§ 252) auf Aetzkali.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Soda wird we ihrer Neigung zum Verwittern in der Regel etwas mehr 37 pC Rückstand ergeben. Man muss die Krystalle erst wittern lassen und dann schwach glühen. Würde man sie weiteres rasch glühen, so fiele das Resultat möglicherw wegen der Bildung von Natriumhydroxyd ungenau aus. quantitative Untersuchung der Soda kann weiterhin in der Kaliumcarbonat angeführten Weise geschehen.

Das reine Natriumcarbonat darf keine Spuren der o angedeuteten Verunreinigungen enthalten und mag ausser auch auf Sulfocyanat (Rhodannatrium) geprüft werden; die Salzsäure angesäuerte Lösung darf nicht roth werden, w man verdünnte Eisenchloridlösung zutröpfelt. Ferrocyannatr würde mit Eisenchlorid eine blaue Fällung veranlassen. A Silicate, Thonerde und Calciumcarbonat können besonder calcinirter Soda vorkommen; Kieselsäure scheidet sich oft wenn die concentrirte Sodalösung mit Säure neutralisirt ei Zeit stehen bleibt; Calciumcarbonat ist in Soda nicht g unlöslich.

Geschichte. Das in der alten Welt unter dem Namen *trum* bekannte Salz war nicht Salpeter, sondern Natriumc bonat oder auch wohl Pottasche.

Bei den Arabern des frühern Mittelalters war auch *K*

:deutend und bezog sich gewöhnlich auf die Absätze
:erägyptischen Natronseen oder die Asche der natron-
Strandpflanzen. Einer jener arabischen Chemiker,
im VIII. Jahrhundert, nannte die Substanz zuerst auch
ndere Baurach (siehe Geschichte des Boraxes). Bis in
II. Jahrhundert bedeuteten Kali und Soda das gleiche,
die Chemiker des Binnenlandes „Soda“ aus Weinstein
Asche der Landpflanzen bereiteten.

AHL erkannte 1702, dass die im Kochsalze enthaltene
m Kali verschieden sei und DUHAMEL DU MONCEAU
1736 den vollgültigen Beweis dafür und für die Identi-
Basen im Kochsalze, Borax und der Asche der Meeres-
. Man bezeichnete nun das Natron als Kochsalzbasis,
der Natron, oder nach MARGGRAF (1759) als minerali-
lkali; derselbe machte schon auf die Färbungen der
aufmerksam, welche Kali und Natron hervorrufen.

RGMAN unterschied 1782 sehr scharf Potassinum und
wofür die Franzosen 1787 die Ausdrücke Potasse und
inführten, die Deutschen nach KLAPROTH's Vorgange
e Bezeichnungen Kali und Natron (vgl. 462).

chdem festgestellt war, dass letzteres im Kochsalze vor-
sei, wurde darauf Bedacht genommen, dieses in Soda
ndeln; bezügliche Vorschläge und Versuche wurden
on DUHAMEL, MARGGRAF 1759, HAGEN 1768, SCHEELE
nchen andern gemacht, und 1775 setzte die Pariser
ie dafür einen Preis aus. 1777 begannen schon in Frank-
ald auch in England, praktische Versuche über Soda-
on in grösserem Masstabe, welche alle wie die meisten
von Natriumsulfat ausgingen. So beschäftigte sich auch
7 LEBLANC, Wundarzt des Herzogs Philippe-Egalité,
chaftlich mit DIZÉ, einem Assistenten im Laboratorium
ège de France, mit dieser Frage und löste sie auf das
ligste, indem er dem Gemenge von Sulfat und Kohle
lkstein zugab, mit so glücklichem Griffe, dass die heu-
ungeheuer grossartige Sodafabrication im wesentlichen
och das Verfahren von LEBLANC einhält. Er errichtete
in mit DIZÉ auf Kosten des Herzogs 1791 die erste
rik in St. Denis bei Paris, welche aber bald die Arbeit
n musste, weil die Güter des Herzogs confiscirt wurden.
der Krieg jede Einfuhr von Barrilla (628) und Pottasche in
ich unmöglich machte, erliess der Wohlfahrtsausschuss
ine Aufforderung an alle Sachverständigen, Methoden
afabrication mitzutheilen. LEBLANC gab sein Verfahren
, ohne daraus Vortheil ziehen zu können und starb
s Verdruss. Um so gewaltiger entwickelte sich die

von ihm geschaffene Industrie zunächst in Frankreich von an, dann besonders seit 1824 in Liverpool und in Newc am Tyne.

Die Benutzung des Kryoliths zur Darstellung von ist 1850 von THOMSEN eingeführt worden.

XIX. KALIUMVERBINDUNGEN.

---

§ 232. KALIUMACETAT. — KALIUM ACETICUM.

Darstellung. Am besten durch allmäliges Eintragen Monokaliumcarbonat (Kaliumbicarbonat) in schwach erwä Essigsäure bis zur Sättigung. Die filtrirte, nöthigenfalls d Thierkohle entfärbte Flüssigkeit wird anfangs in einer Porce schale über freiem Feuer concentrirt, dann im Sandbade Trockne gebracht, indem man zuletzt etwas Essigsäure zus Enthielt das Kaliumbicarbonat Kieselsäure, so scheidet diese beim Abdampfen ab und in diesem Falle muss das parat in wenig Wasser wieder gelöst, filtrirt und nochmals gedampft werden.

Das staubtrockene Pulver ist sogleich in vollkom trockene kleinere Gefässe zu vertheilen und sehr gut schlossen aufzubewahren.

Zusammensetzung.

2 C	24	24,5
3 H	3	3,1
2 O	32	32,6
K	39	39,8
$C^2H^3O^2K$	98	100,0

Eigenschaften. Rasch abgedampfte Lösung liefert Salz in undeutlich krystallinischen Schuppen; aus einer concentrirten Lösung können in der Kälte grosse Säulen halten werden. Bei 292° schmilzt das Acetat unverändert erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse. In der Glühhi liefert es eine ganze Anzahl von Zersetzungsproducten, darun

äure, Wasser, Aceton und brennbare Gase. Das Salz auf der Zunge das Gefühl von Wärme ohne empyreu- en Beigeschmack und reagirt stark alkalisch. Dass selbst in dem geschmolzenen Salze, nicht durch Aetzkali rbonat bedingt ist, geht daraus hervor, dass die Auf- les Acetates in Baryumsalzen oder Calciumsalzen keinen hlag hervorruft und neutral wird.

iumacetat zerfliesst an der Luft äusserst rasch und unter Erwärmung bei 17° in $0{,}4$ Th. Wasser und in Veingeist von $0{,}830$ spec. Gew. Auch 2 Th. absoluter lösen bei Siedhitze 1 Th. des Acetates; beim Erkalten siren ansehnliche rhombische Tafeln und Octaëder her- Die concentrirten weingeistigen Lösungen werden durch und Chloroform gallertartig gefällt. 8 Th. des Salzes . heissem Wasser geben eine erst bei 169° siedende eit.

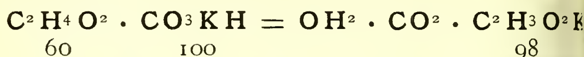
ch Auflösen des Acetates in concentrirter warmer re erhält man das Biacetat: $C^2H^3O^2K + C^2H^4O^2$ in chen Krystallen, welche weniger rasch zerfliessen als trale Acetat und bei 200° unter Verlust von Essigsäure ales Acetat übergehen. Trägt man 5 Th. des letztern heissen Eisessig, so entstehen bei 112° schmelzende, rfliessliche Blättchen $C^2H^3O^2K + 2\,C^2H^4O^2$.

fung. Das Kaliumacetat darf alkalisch reagiren, muss neutralen Baryumsalzen klar mischbar sein. Es ist hlich auf Schwermetalle, Calcium und auf Schwefel- untersuchen. Um auf Salzsäure zu prüfen, muss seine g hinlänglich verdünnt werden (vgl. p. 128), Kieselsäure rück, wenn man das Acetat mit Salzsäure zur Trockne ft und den Rückstand mit Wasser aufnimmt. Die etwaigen Verunreinigungen werden sich zu erkennen venn man einerseits das Salz in heissem Alcohol löst ererseits dasselbe auf warme concentrirte Schwefelsäure etztere darf dadurch nicht gefärbt werden. Natrium- nterscheidet sich sehr durch weit geringere Löslichkeit geist. Arsen gibt sich schon beim Glühen des Ace- rch Kakodylgeruch (p. 544, bei Arsenigsäure) zu er- der, nach Zusatz von Aetzlauge, durch das bei Natrium- l § 170 erwähnte Verfahren.

Liquor kalii acetici.

er Zerfliesslichkeit wegen lässt sich das Kaliumacetat handhaben, so dass man sich gewöhnlich der Auflösung

desselben bedient. Zu diesem Ende werden z. B. 48 Kaliumbicarbonat allmählich in 100 Theile erwärmter säure gelöst und nach genauer Neutralisation auf 142 verdünnt. Die Zersetzung verläuft nach folgenden Formel Zahlen:



$$\underset{60}{C^2H^4O^2} \cdot \underset{100}{CO^3KH} = OH^2 \cdot CO^2 \cdot \underset{98}{C^2H^3O^2K}$$

In 100 Th. officineller verdünnter Essigsäure sind 3 wasserfreier Säure $C^2H^4O^2$ enthalten, welche nach Moleculargewichten bei genauer Sättigung 49 Th. Acetat müssen. Diese Menge ist enthalten in 142 Th. Lösung, 34,5 Th. Kaliumacetat in 100 Th.

Prüfung der Auflösung des Kaliumacetates. Sie neutral oder schwach alkalisch, farblos und klar sein un Verhalten des in Wasser gelösten Acetates, wie oben deutet, darbieten. Sp. G. 1,176 bis 1,180 bei 15 °. Abs Alcohol soll sich mit dem Liquor klar mischen; bei de geringern Löslichkeit des Natriumacetates (s. dieses) in A würde sich ein erheblicher Gehalt an letzterem schon Bildung eines Niederschlages verrathen.

Die Auflösung des Kaliumacetates ist von beschrä Haltbarkeit; besonders bei Anwesenheit faulender oder gä der Proteïnstoffe geht das Salz bald in Carbonat über.

Geschichte. Kaliumacetat wurde zuerst 1610 in besti Weise als *Terra foliata Tartari* erwähnt und gebrauch dem Arzte PHILIPP MÜLLER zu Freiburg im Breisgau.

§ 233. WEINSTEIN; MONOKALIUMTARTRAT. — KAL BITARTARICUM.

Vorkommen. In vielen Früchten, ganz besonders im der Beeren, auch in Blättern und jüngern Trieben des stockes. Begleitet von Calciumtartrat und Farbstoff setz das Salz beim Lagern des Weines als roher *Weinstein*, *tarus*, in harten Krusten ab, deren Ausscheidung durch Zunahme des Alcohols begünstigt wird. Er bildet einen werthvollen Handelsartikel, wovon z. B. Messina allein jä 1 Million kg ausführt.

inigung. Zur Darstellung des reinen Kaliumbitartrates vorzugsweise die weissen Sorten des Weinsteins. Durch stallisiren aus heissem Wasser erhält man den gereinigten ein, Tartarus depuratus, entweder in Krystallen als *'li Tartari* oder als krystallinisches Pulver, Weinstein-*Cremor tartari.* Calciumtartrat, welches zwar nicht in einsteinen, in einigen spanischen und französischen Sor-r bis zu 20 pC vorkommt, wird durch Umkrystallisiren ollständig beseitigt, da es sich in ungefähr 350 Theilen den Wassers aufzulösen vermag und von heisser Wein-ung wohl noch leichter aufgenommen wird. Beim Er-scheidet sich dann ein entsprechender Theil des Calcium-wieder mit dem Weinstein aus. Durch Digestion des in feingepulvertem Zustande mit salzsäurehaltigem kann man den grössten Theil des Calciumtartrates in on Chlorcalcium und freier Weinsäure in Lösung brin-m dasselbe aber vollständiger zu beseitigen, muss der ein ganz aufgelöst werden. Man erwärmt zu diesem 4 Th. Weinstein mit 5 Theilen reiner Salzsäure von . Gew. und 5 Th. Wasser und setzt so viel Aetzkalk oda zu, als nach einem eigens zu diesem Zwecke ange-Vorversuche zur Sättigung von 4 Th. Salzsäure er-ch ist. Der Weinstein, dadurch seines Lösungsmittels , fällt als krystallinisches Pulver nieder, während das tartrat durch den nicht abgestumpften einen Theil der re in Auflösung erhalten bleibt. Der hierzu verwendete k muss in Salzsäure vollkommen löslich sein, auch ist ch, dass der Zusatz desselben nach dem Gehalte des ins an Calciumtartrat genauer zu bemessen ist. Die bei dieser Reinigung des Weinsteins finden Verwen-r Fabrikation der Weinsäure.

sammensetzung.	4 C	48	25,5
	5 H	5	2,7
	6 O	96	51,1
(H) COOK	K	39	20,7
(H) COOH oder **$C^4 H^5 O^6 K$**		188	100,0

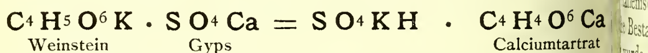
genschaften. Das Monokaliumtartrat bildet harte, ziem-sehnliche Krystalle des rhombischen Systems, von . Gew., welche namentlich bei Gehalt an Calciumtartrat ar erscheinen.

An der Luft und bei 100° unveränderlich, gibt der W stein beim Glühen brennbare Gase, Essigsäure, Theer hinterlässt kohlehaltiges Kaliumcarbonat, dem sich auch eine Spur Cyankalium beimengt.

Zur Auflösung erfordert der Weinstein 312 Th. W bei 0°, 210 Th. bei 17°, 25 bei 80°, 15 bei 100°. Mir säuren begünstigen die Auflösung desselben und zwar säure und Salpetersäure weit mehr als Schwefelsäure und I phorsäure. Auch Citronsäure und Oxalsäure vermehren Löslichheit des Salzes; Essigsäure nimmt davon nicht Weinsäure weit weniger auf als das Wasser.

Die kalte wässerige Auflösung des Weinsteins röthet mus, dreht die Polarisationsebene nach rechts und schm schwach sauer. Verdünnt man dieselbe mit dem dopp Volum Weingeist ($0{,}830$ sp. Gew.), so fällt der grösste des Salzes nach einigen Stunden krystallinisch nieder un Filtrate ist nur noch so wenig davon enthalten, dass es Platinchlorid versetzt erst nach einem Tage eine geringe M Kaliumplatinchlorid $PtCl^6K^2$ auskrystalliren lässt.

Der Weinstein ist in Weingeist sehr wenig, in absol Alcohol und Aether gar nicht löslich; aus dem Weine durch ätherhaltigem Alcohol der Weinstein sofort nahezu ständig ausgefällt werden. War der Wein mit Gyps behar so fällt auch Calciumtartrat nieder, indem folgende Umset stattfindet:



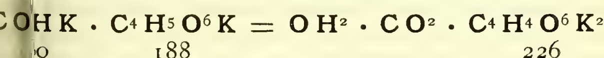
Prüfung. Der officinelle gereinigte Weinstein muss kochendem Wasser, so wie auch mit kaltem caustischem Ammo eine klare farblose Auflösung geben; letztere darf weder d phosphorsaures noch durch kohlensaures Ammonium Schwefelammonium getrübt werden. Die ammoniakalische sung wird sich in der Regel nicht so vollständig kalkfrei weisen, dass sie nicht durch Oxalsäure wenigstens nach eini Stehen getrübt würde. Eine so geringe Menge Calcium be trächtigt die pharmaceutische Verwendbarkeit des Weinst nicht. Die ammoniakalische Lösung des Weinsteins wird fe mit Gypslösung auf Oxalsäure geprüft, welche in Weins nicht vorkommen darf, wobei zu erinnern ist, dass auch d Traubensäure eine Trübung in Gypslösung hervorgerufen w Endlich benutzt man eine mit verdünnter Essigsäure he stellte Auflösung des Salzes, um die Abwesenheit der Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, so wie der Salzsäure Schwefelsäure zu erkennen.

Prüfung der rohen Weinsteinsorten in Betreff ihres
an Weinsäure, welcher für die Fabrication der letztern
ɔn Interesse ist, wird in der Art unternommen, dass
rst mit Normalalkali titrirt, wodurch die Hälfte der
re bestimmt wird, welche als Monokaliumsalz, Wein-
gegen ist. Um auch die Säure des etwa vorhandenen
artrates mit in Rechnung zu bekommnn, werden unge-
ɔis 3,5 g Weinstein fein gepulvert mit warmem Wasser
viel neutralem Kaliumoxalat digerirt, dass das Filtrat,
durch Nachwaschen auf 50 cc zu bringen ist, sauer
In demselben löst man alsdann 2 g Citronsäure auf,
den ausgeschiedenen Weinstein am folgenden Tage
cht ihn mit fünfprocentiger Chlorkaliumlösung, nachher
ngeist aus, bis letzterer nicht mehr Lakmus röthet.
ocknete Weinstein enthält sämmtliche in der Waare
ene Weinsäure.

chichte. Der Namen Tartarus, ursprünglich vielleicht
(s. diesen) bedeutend, stammt wahrscheinlich nicht aus
bischen; er wurde in der Folge nicht nur dem Wein-
igelegt, sondern mit verschiedenen Zusätzen, z. B. auch
Salzen der Pflanzensäuren oder auch Salzen anorga-
Säuren, deren Basis aus der Weinsteinasche erhalten
. B. Tartarus vitriolatus (Kaliumsulfat). Schon AN-
ALA krystallisirte weissen Weinstein vom Rhein und
talienischen der Reinigung wegen um. Obwohl der
e Bestandtheil des Weinsteins 1764 durch MARGGRAF
wurde, hiess das Salz doch noch 1781 in der Pharma-
Borussica Acidum tartari.

234. DIKALIUMTARTRAT. — KALIUM TARTARICUM.

stellung. In die heisse Auflösung des Kalium-
es (§ 249) im doppelten Gewichte Wasser wird all-
gepulverter Weinstein oder Cremor tartari gesiebt, bis
igkeit sich nach vollendetem Aufbrausen neutral zeigt.
etzung verläuft nach folgender Gleichung, welche auch
chte der betreffenden Salze angibt:



$$OHK \cdot C^4H^5O^6K = OH^2 \cdot CO^2 \cdot C^4H^4O^6K^2$$

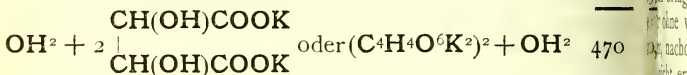
ɔo 188 226

der Weinstein kalkhaltig, so setzt man die Auflösung
he lang ruhig zur Seite, damit das Calciumtartrat

wenigstens zum allergrössten Theil auskrystallisire. Be wendung eines nahezu kalkfreien Weinsteins kann sogleic Krystallisation eingedampft werden; das Salz schiesst sc aus einer sehr schwach alkalischen Lösung an und eine kann auch in einem blanken eisernen Kessel concentrirt w Aus den zuletzt übrig bleibenden Mutterlaugen, welche mit Thierkohle entfärbt, wird durch reine verdünnte Sch säure der Weinstein wieder gefällt.

Zusammensetzung.

8 C	96
8 H	8
12 O	192
4 K	156
O H²	18
	470



$$OH^2 + 2 \begin{array}{l} CH(OH)COOK \\ | \\ CH(OH)COOK \end{array} \text{ oder } (C^4H^4O^6K^2)^2 + OH^2 \quad 470$$

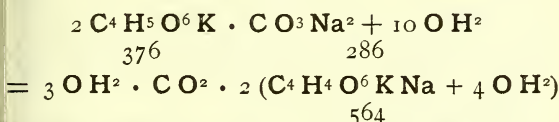
Eigenschaften. Die mitunter sehr grossen, wohlaus deten Krystalle, von $1,_{96}$ sp. G., gehören dem monoklini System an. Sie sind nur in feuchter Luft etwas zerflie und geben mit $0,_7$ Theilen Wasser bei 17°, mit $0,_5$ bei neutrale, nicht unangenehm salzig schmeckende Lösu ebenso mit 300 Th. kochenden Weingeistes von $0,_{830}$ s Aus concentrirter wässeriger Lösung fällt auf Zusatz von ren oder Brom Weinstein heraus, der bei Ueberschuss Säure wieder verschwindet. Bei längerer Aufbewahrung Auflösung wird das Kaliumtartrat unter Bildung von Car zersetzt.

Prüfung. Die mit einigen Tropfen Essigsäure vers Lösung wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff geprüft un Salzsäure und Schwefelsäure untersucht, dann neutralisirt, rauf nach Zusatz von Ammoniumoxalat und Schwefelammc keine Trübung eintreten darf. Ein Gehalt an Seignett (§ 235) würde sich sehr bald durch den höhern Wasserg zu erkennen geben, Ammoniaksalze durch die Ammonia wickelung beim Erwärmen mit Natron.

Geschichte. Neutrales Kaliumtartrat wurde schon im Jahrhundert vermittelst Weinsteinasche unter dem Namen *Tart tartarisatus*, seltener *Tartarus solubilis*, dargestellt; mit terem Namen bezeichnete man häufiger das Kalium-Ammon tartrat, dann auch den Boraxweinstein § 236. Die Zusam setzung des neutralen Kaliumtartrates ist um 1770 d MARGGRAF und durch ROUELLE erkannt worden.

§ 35. KALIUM-NATRIUMTARTRAT. — TARTARUS NATRONATUS.

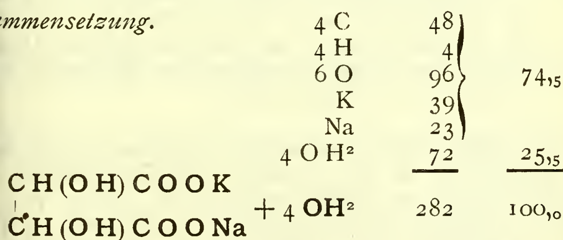
rstellung. Durch gegenseitige Zersetzung von Wein-
d Soda:



$$2\,C^4H^5O^6K \cdot CO^3Na^2 + 10\,OH^2$$
$$376 \qquad\qquad 286$$
$$= 3\,OH^2 \cdot CO^2 \cdot 2\,(C^4H^4O^6KNa + 4\,OH^2)$$
$$564$$

Mn bringt 13 Th. Weinstein, 10 Th. Soda und 50 Th.
ss ohne weiteres zusammen, rührt gelegentlich um und
ir , nachdem die Kohlensäure-Entwickelung aufgehört hat.
st icht erforderlich, zu diesem Präparate kalkfreien Wein-
a zuwenden; aus der filtrirten Salzlauge krystallisirt, aller-
s twas langsam, das Calciumtartrat beinahe vollständig
us Dieses wird sehr befördert, wenn man die Auflösung
lis hält und angemessen verdünnt. Nach einigen Tagen
st an sie klar ab, dampft bis zur Salzhaut ein und lässt
ta siren. Von dem Calciumtartrat, welches bei dieser
it oder sonst) abfällt, zersetzt man einen Theil mit Kalium-
or , eine zweite gleiche Portion mit Soda und erhält
h ermischung der Lösungen ebenfalls Seignettesalz. Aus
le ten Mutterlaugen wird die Weinsäure durch Salzsäure
or von Weinstein wieder niedergeschlagen.

Z ammensetzung.



	4 C	48	
	4 H	4	
	6 O	96	74,5
	K	39	
	Na	23	
	$4\,OH^2$	72	25,5
CH(OH)COOK CH(OH)COONa $+ 4\,OH^2$		282	100,0

D beträchtliche Wassergehalt unterscheidet dieses Salz
de Kaliumbitartrat, welches kein Krystallwasser aufzu-
ne vermag und von dem neutralen Kaliumtartrat (3,8 pC
se so gut wie von den entsprechenden Natriumsalzen
4 ($Na^2 + 2\,OH^2$ und $C^4H^5O^6Na + OH^2$.

Eigenschaften. Das Doppeltartrat des Kaliums und Natriu bildet grosse mit 4 bis 16 Seitenflächen versehene Säulen, welc dem rhombischen System angehören und eben noch das Ste salz zu ritzen vermögen. An trockener Luft verwittern oberflächlich und geben, nach und nach auf 60 bis 70° u schliesslich bis 100° erwärmt, 3 OH^2 ab. Rasch auf ungefä 75° erwärmt, verflüssigt sich das Salz. Die letzten $6_{,4}$ Wasser verliert es, doch nicht ohne Spuren von beginnenc Zersetzung, erst bei 130°. Der Rückstand verändert sich etwa 215° nicht weiter und liefert, noch stärker erhitzt, zule nach Caramel riechende Zersetzungsproducte der Weinsäu und mit Kohle gemengte Carbonate.

Das Salz gibt bei 17° mit $2_{,5}$ Th. Wasser unter gering Erkältung eine neutrale, nicht unangenehm salzig schmecken Auflösung, aus welcher durch Säuren, auch durch Weinsäu und Kohlensäure, Weinstein abgeschieden wird. Bei 40° genü ein Drittel Wasser znr Auflösung des Salzes; von Alcohol w es nicht aufgenommen. Schüttelt man die in der Kälte ges tigte wässerige Auflösung mit dem mehrfachen Volum We geist, so sondert sich zunächst wieder erstere ab, beginnt al sehr bald ansehnliche Krystalle zu liefern.

Prüfung. Wie bei Dikaliumtartrat § 234. Wenn m 2 Mol. Kalium-Natriumtartrat verkohlt, so enthält die Asc 1 Mol. CO^3K^2 und 1 Mol. CO^3Na^2, welche zur Zersetzu 2 Mol. Oxalsäure $C^2H^2O^4 + 2\,OH^2$ bedürfen. $1_{,41}$ g Salzes erfordern also $0_{,63}$ g Oxalsäure. Bezeichnet man e Auflösung, welche im Liter 63 g krystallisirter Oxalsäure e hält, als Normal-Oxalsäurelösung, so müssen 10 ccm derselb durch die Asche von $1_{,41}$ g Salz neutralisirt werden. M kann auch die Kohlensäure der Asche in der bei Dikaliumc bonat angegebenen Weise bestimmen; der Rückstand von $2_{,8}$ des Salzes gibt $0_{,44}$ g Kohlensäure.

Geschichte. Das Kalium-Natriumtartrat wurde seit 16 von SEIGNETTE in La Rochelle als Geheimmittel verkau Derselbe hatte vermuthlich Soda, d. h. Asche von Meer pflanzen, statt des „Alcali vegetabile“ angewandt, um Weinst löslich zu machen (vergl. Geschichte des Boraxweinsteins) u die Verschiedenheit des Productes vom neutralen Kaliumtart wahrgenommen. Erst BOULDUC und C. J. GEOFFROY wies 1731 unabhängig von einander nach, dass man das Rochel Salz oder Seignette-Salz vermittelst Soda von Alicante erhal Es hiess dann auch wohl, wie das Glaubersalz, Sal po chrestum.

2. BORAXWEINSTEIN. — TARTARUS BORAXATUS.

rstellung. Borsäure und Weinsäure gemischt geben r zerfliessliches Gemenge, erstere löst sich weit reich- n Wasser, welches Weinsäure enthält, als in reinem . Ferner löst sich der Weinstein auffallend reichlich in ngen von Borsäure und Borax. Diese Thatsachen darauf hin, dass unter den angedeuteten Umständen rate entstehen, welche jedoch bisher noch nicht in reinem le erhalten worden sind.

r Boraxweinstein der Pharmacopoea Germanica wird durch Auflösung von 2 Th. Borax und 5 Th. gerei- Weinstein in 20 Wasser. Die filtrirte Lösung wird ein- ft, bis sich aus der Mischung Streifen formen lassen, nach weiterem Trocknen spröde genug sind, um so- gepulvert und in sehr gut verschlossenen trockenen Ge- anfgehoben zu werden.

r Borax enthält 47 pC Krystallwasser, liefert also nur feste Substanz in das Präparat, 2 Th. Borax daher ehr als $1{,}06$ Th., so dass nach den obigen Verhältnissen r 6 Th. Boraxweinstein erhalten werden. Derselbe ist orphes, weisses, äusserst begierig Wasser anziehendes das sich im gleichen Gewichte Wasser zu einer sauer nden Flüssigkeit auflöst. Durch Mineralsäuren wird $B(OH)^3$, nicht Weinstein gefällt. Weingeist von $0{,}81$ ew. entzieht dem Präparate Borsäure und Weinsäure. flösungen schimmeln leicht und lassen bald Weinstein dürfen also nicht vorräthig gehalten werden.

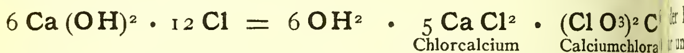
üfung. Dieselbe ergibt sich aus dem bei Gelegenheit einsteins und des Boraxes Gesagten.

schichte. Die ältere Pharmacie bestrebte sich vielfach, einstein leicht löslich zu machen. Zu diesem Zwecke das neutrale Kaliumtartrat (s. dieses § 234) dargestellt 28 von LE FÉVRE gezeigt, dass 2 Theile Weinstein ge- mit 1 Th. Borax sehr leicht in 6 Th. Wasser löslich LASSONE nahm 1754 Borsäure statt des Boraxes, was noch bei der Darstellung der Crème de tartre soluble ler Vorschrift der französischen Pharmacopöe der Fall ird ein solches Präparat aus concentrirter wässeriger wiederholt mit Alcohol niedergeschlagen, so entspricht erdings immer nur amorphe Product ziemlich der Formel $O^6(BO)K$; in höherer Temperatur geht es in das An-

hydrid $C^4 H^2 O^6 B K$ über. Diese Verbindungen erinnern dal an Brechweinstein (s. diesen § 299).

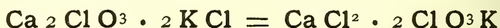
§ 237. KALIUMCHLORAT. — KALIUM CHLORICUM.

Darstellung. Auf 50° erwärmte Kalkmilch nimmt un weiterer Temperaturerhöhung Chlor auf und bildet Chlorat u Chlorid:



$$6\,Ca(OH)^2 \cdot 12\,Cl = 6\,OH^2 \cdot \underset{\text{Chlorcalcium}}{5\,Ca\,Cl^2} \cdot \underset{\text{Calciumchlora}}{(Cl\,O^3)^2\,C}$$

Das chlorsaure Calcium, ein äusserst leicht lösliches, zerfliessliches Salz, zersetzt man durch Chlorkalium, das billig in genügender Reinheit zu beschaffende Kaliumsalz:



$$Ca\,2\,Cl\,O^3 \cdot 2\,K\,Cl = Ca\,Cl^2 \cdot 2\,Cl\,O^3\,K$$

Das Chlor wird in der Art, wie bei Chlorkalk § 259 wähnt, entwickelt und am Eintreten rosenrother Färbung, welc die Flüssigkeit schliesslich aus noch nicht ermittelten Ursach annimmt, die vollkommene Sättigung erkannt. Die geklä Lösung wird in gusseisernen Pfannen mit einer entsprechenc Menge heiss gesättigter Auflösung von Chlorkalium zur K stallisation eingedampft, indem man zuletzt am zweckmässigs durch Umrühren die Bildung möglichst kleiner Krystalle erzi Diese können leicht durch sogenanntes Decken ausgewasch dann getrocknet und ohne nachheriges Mahlen, das bisweil zu Explosionen führt, in den Handel gebracht werden.

England liefert jährlich gegen 8 Millionen kg Kaliumchlor welches hauptsächlich in der Feuerwerkerei verbraucht wi

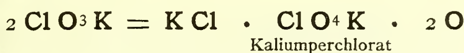
Zusammensetzung.			
	Cl	35,5	29,0
	3 O	48,0	39,2
	K	39,0	31,8
	Cl O3 K	122,5	100,0

Eigenschaften. Kaliumchlorat bildet kurze Prismen, Tafe oder Blätter des monoklinischen Systems, von 2,36 spec. Ge bei 17,5° und geringerer Härte als Steinsalz. Zur Auflösu erfordert es 30 Th. Wasser bei 0°, 14,6 bei 18°, 1,7 bei 10 und 120 Th. Weingeist von 80 Gewichtsprocenten (0,848 sp Gew.) bei 16°. In absolutem Alcohol ist es nicht löslich. D Kaliumchlorat ist das am wenigsten lösliche Salz der Chl

selbst das Silbersalz und Bleisalz sind reichlicher löslich Kaliumchlorat.

:im Zerreiben knistert letzteres und leuchtet dabei im n; es verändert Lakmuspapier nicht und schmeckt dem :r ähnlich, aber milder.

:im Erhitzen im Glasröhrchen über der einfachen Weinmme zerspringt das Salz, schmilzt dann ohne Veränderund erstarrt wieder krystallinisch. Von etwa 370° an t es unter Sauerstoffentwickelung, welche bei lebhafter nung eine Verstäubung des Salzes zur Folge hat. Ein lesselben zerfällt hierbei sofort in Chlorkalium und Sauerler Hauptsache nach aber bildet sich, sofern die Tem- unter 400° bleibt, Ueberchlorsäure-Salz im Betrage von hr 65 pC:



$$2\,ClO_3K = KCl \cdot ClO_4K \cdot 2\,O$$

Kaliumperchlorat

as Kaliumperchlorat kann durch Auskochen mit Salzsäure 16 spec. Gew. vom Chlorat und Chlorür getrennt werla es weit beständiger ist als ersteres und die Ueberiure selbst durch concentrirte Schwefelsäure unter 100° Zersetzung erleidet. Das Kaliumperchlorat bedarf bei per 60 Th., bei 100° über 5 Th. Wasser zur Lösung sst sich daher durch Umkrystallisiren leicht reinigen.

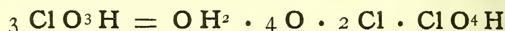
) g Kaliumchlorat liefern beim Glühen nahezu $2^3/_4$ Liter stoff. Ueber 400° entwickelt sich derselbe vollständig; es n sich demselben auch geringe Spuren von Chlor bei, as Chlorkalium in starker Glühhitze zwar wohl unzerlüchtig ist, hier aber doch den Anfang einer Zerlegung t. In offener Schale geglühtes Kaliumchlorat reagirt ch alkalisch.

ermischt man das chlorsaure Kalium mit 20 bis 25 pC roxyd, so zersetzt es sich bei niedrigerer Temperatur als für llein und gibt sehr leicht, ohne Bildung von Ueberchloralz, den Sauerstoff ab. Ebenso wirken, ohne selbst eine derung zu erleiden, Manganhyperoxyd, Eisenoxyd, Cobaltloxyd Co_3O_4, nicht aber Quecksilberoxyd und Silber- Je inniger die zuerst genannten Oxyde mit dem Chlorat cht sind, desto lebhafter und früher tritt die Zersetzung Die auffallende Beschleunigung durch Kupferoxyd und nhyperoxyd, besonders auf nassem Wege dargestelltes, wohl besonders von ihrem höhern Wärmeleitungsver- ab.

n organische und anorganische oxydirbare Körper gibt aliumchlorat sehr leicht seinen Sauerstoff ab, so dass

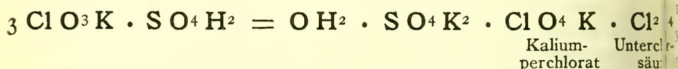
beim Zusammenreiben solcher Mischungen *gefährliche Exp-sionen* entstehen können. Man darf das Salz nur unter V-meidung jedes Druckes mit derartigen Substanzen mengen.

Mit Säuren zusammengebracht, liefert es Chlorsäure o andere Oxydationsstufen des Chlors, welche als höchst er-gische Oxydationsmittel dienen und ebenfalls leicht zu Exp-sionen Anlass geben können. So wird durch Schwefelsä oder Kieselfluorwasserstoffsäure $Si F^6 H^2$ Chlorsäure $Cl O$ frei gemacht, welche sich aber nur im luftverdünnten Rau und zwar nur bis zu einer tief gelb gefärbten Auflösung 40 pC Säuregehalt concentriren lässt; bei 40° zerfällt sie Ueberchlorsäure, Chlor, Sauerstoff und Wasser:



$$3\,Cl O^3 H = O H^2 \cdot 4\,O \cdot 2\,Cl \cdot Cl O^4 H$$

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt das chlorsaure lium, von etwas Chlorkalium abgesehen, Perchlorat und f Unterchlorsäure:



$$3\,Cl O^3 K \cdot S O^4 H^2 = O H^2 \cdot S O^4 K^2 \cdot Cl O^4 K \cdot Cl^2$$

Kalium-perchlorat Unterc säu

Die allergeringste Spur chlorsaures Kalium auf con trirte Schwefelsäure gestreut, bietet die schön gelbrothe F bung der Unterchlorsäure dar. Bei nur etwas grössern M gen verläuft die Reaction, selbst bei Beobachtung aller V sichtsmassregeln, mit gefährlicher Heftigkeit; um Unterchlorsä darzustellen, ist es rathsamer, Oxalsäure statt der Schwe säure anzuwenden:



$$2\,Cl O^3 K \cdot C^2 H^2 O^4 = O H^2 \cdot C O^2 \cdot C O^3 K^2 \cdot Cl^2$$

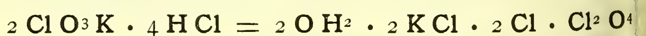
Die Unterchlorsäure kann leicht abdestillirt werden, da schon bei 9° siedet. Sie ist wenig haltbar und kann, der genannten Untersalpetersäure § 195 entsprechend, als gemis tes Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure aufgef werden:



$$Cl O^3 H + Cl O^2 H - O H^2 = Cl^2 O^4$$

Chlorsäure chlorige Säure gemischtes Anhydrid

Auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchl entsteht anfangs dasselbe combinirte Anhydrid:



$$2\,Cl O^3 K \cdot 4\,H Cl = 2\,O H^2 \cdot 2\,K Cl \cdot 2\,Cl \cdot Cl^2 O^4$$

Jedoch wirkt auch sogleich die Salzsäure auf das Anhy

o dass sich alsbald mehr Chlor entwickelt, als dieser ung entspricht.

emenge von Chlor mit $Cl^2 O^4$ wurden früher unter dem *Euchlorin* und *Chlorochlorsäure* für selbstständige Verigen gehalten; sie sind, wie alle Sauerstoffverbindungen hlors, sehr zum Zerfall unter Verpuffung geneigt.

elbst von concentrirter Salpetersäure, sofern sie frei von riger Säure ist, wird chlorsaures Kalium in der Kälte verändert.

rüfung. Die gesättigte Auflösung des Salzes muss neutral nd darf mit salpetersaurem Silber nur schwache Trübung 1. Nach anhaltendem aber mässigem Glühen im bedeckten l muss das zuletzt zurückbleibende Chorkalium nahezu C betragen und in Wasser löslich sein. Um die Zerg zu erleichtern, mag dem Chlorat eine gewogene Menge fähr $^1/_4$) Kupferoxyd zugesetzt werden.

Auf Salpetersäure kann man nicht vermittelst Brucin prüveil dasselbe auch durch Chlorsäure roth gefärbt wird und owenig ist hier die Prüfung auf Salpetersäure vermittelst vitriol anwendbar. Um im chlorsauren Kalium Salpeter uweisen, gibt man zu einer Probe desselben das doppelte cht festes Aetznatron und kocht mit etwas Wasser, um zu überzeugen, dass kein Ammoniak vorhanden ist. Wenn s nicht der Fall ist, so setzt man eben so viel Eisenfeile Zinkfeile zu, als Kaliumchlorat genommen wurde, und ert wieder. Der Wasserstoff, welcher sich jetzt entwickelt, irt die Salpetersäure zu Ammoniak, welches mit entweicht; lorsaurem Kalium, das mit 2 pC Kaliumsalpeter versetzt ässt sich das Ammoniak sicher erkennen.

Wäre das Kaliumchlorat mit Perchlorat vermischt, so kann res durch Weingeist von $0{,}_{835}$ sp. G. ausgezogen werden durch Digestion des Rückstandes mit Salzsäure lässt sich Ueberchlorsäuresalz rein erhalten und schon an seiner verlöslichkeit erkennen.

Um auf Natriumchlorat zu prüfen, hat man sich zu erinnern, dieses Salz sich bei 100° in weniger als der Hälfte seines ichtes Wasser, bei 20° in gleich viel auflöst und auch in sem Weingeist von $0{,}_{856}$ sp. G. ziemlich reichlich löslich ist. nach wäre eine Probe der Waare mit Weingeist auszuen, das Kalium mit Weinsäure auszufällen und das Filtrat § 171 auf Natrium zu untersuchen.

Geschichte. GLAUBER scheint wohl, um 1657 schon, Kachlorat in Händen gehabt zu haben, aber erst BERTHOLLET

stellte es 1786 dar und erkannte darin einen höhern Sauerst-gehalt als im Chlor, welches man damals als acide muriatie oxygéné für eine Sauerstoffverbindung hielt. BERTHOLLET -legte daher die Säure des neuen Salzes (Chlorsäure) mit dn Namen acide muriatique suroxygéné. GAY-LUSSAC stellte l-tere 1815 dar. Chlorsaures Kalium und Schwefel wurden 183 von WAGEMANN in Tübingen zur Darstellung der ersten Zü-hölzchen verwendet, deren Entzündung man durch Befeuchn mit concentrirter Schwefelsäure herbeiführte. Die Bildung d überchlorsauren Kaliums beim Erhitzen des Chlorates bemer SÉRULLAS 1815.

§ 238. BROMKALIUM. — KALIUM BROMATUM.

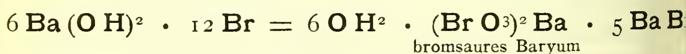
Vorkommen. Vergl. Brom § 2.

Darstellung. I. Dieses Salz wird in derselben Art erh ten, wie das Jodkalium; wegen der grössern Flüchigkeit u Gefährlichkeit des Broms muss es langsamer und vorsichtig zugesetzt werden, als das Jod, besonders, wenn das bei Jc kalium beschriebene erste Verfahren zur Anwendung kommt

II. Eben so gut eignet sich die unter Jodkalium erwähr zweite Mehode zur Gewinnung von Bromkalium.

Das Bromeisen mit einem Gehalte von 65 bis 70 pC Brc liefern die Bromfabriken in Form eines Teiges, welcher se gut sogar in Holz versendet und in Wasser wieder aufgelö werden kann.

III. Bromkalium gewinnt man auch, indem man Brom unt Vermeidung starker Erhitzung zu Baryumhydroxyd tropft, we ches mit dem zehnfachen Gewichte Wasser angerieben ist:



$$6\,Ba(OH)^2 \cdot 12\,Br = 6\,OH^2 \cdot \underset{\text{bromsaures Baryum}}{(BrO^3)^2Ba} \cdot 5\,BaB$$

Verschwindet die Farbe des Broms nicht ferner, so trocl net man die ganze, schwach alkalische Masse mit einer gerii gen Menge ($^1/_{10}$ des verarbeiteten Broms) Stärkemehl zur Trockn ein, setzt sie während einer Stunde mässiger Glühhitze aus, ui das bromsaure Baryum in Bromür zu verwandeln und laugt m Wasser aus, welchem man etwas Brom zusetzt, wenn es sic alkalisch erweist. Brombaryum löst sich leicht im Wasser au die Auflösung wird in der Wärme mit einer heiss gesättigte Auflösung von Kaliumsulfat versetzt, bis alles Baryumsulfat au gefällt ist, worauf man das geklärte Filtrat zur Krystallisatio abdampft.

Vill man bei dieser Arbeit den Baryt durch das billigere Kal ydrat ersetzen, so muss das Bromkalium noch durch Umkrys llisiren von Gyps gereinigt werden.

V. Endlich kann man auch zu 5 Th. Monokaliumcarbonat (Kal m bicarbonicum § 249), gelöst im fünffachen Gewichte Was r, 4 Th. Brom bringen und nach dem Aufhören der Koh nsäureentwickelung durch Zutröpfeln von officinellem mit gleic viel Wasser verdünntem Ammoniak die völlige Bindung des roms herbeiführen.

ie farblose Auflösung, welche Bromkalium, Bromammonium und Bromsäure-Salze enthält, wird unter Zusatz von etwas reine Kohle oder Stärkemehl zur Trockne gebracht und gelinde geglüht. Der Auflösung des Bromkaliums setzt man vor dem Eindampfen etwas Brom zu, um das, selbst beim vorsichtigst Glühen durch Bromverlust, wenn auch nur schwach alka ch gewordene Salz völlig neutral zu erhalten.

eberhaupt ist dasselbe durch Glühen nicht leicht ganz von romat zu befreien. Die letzten Spuren der Bromsäure könn reducirt werden, wenn man das Bromat mit Eisenoxyd zusammenbringt. Geschieht dieses in Verhältnissen, welc zur Bildung des schwarzen bei Jodkalium (Darstellung II) erwä nten Niederschlages $Fe^3(OH)^8$ führen, so ist das Filtrat frei on Bromsäuresalz und von Eisen. Zu diesem Zwecke stellt nan eine Auflösung von Eisenbromür her, fügt der Auflösur des Bromkaliums davon so viel bei, als nach einem Vorv rsuche erforderlich ist, kocht auf und tropft reine Kalilauge dazu, so lange sich schwarzes oder doch dunkelgrünes Eise ydrat abscheidet. Die filtrirte, schwach alkalische Flüss keit wird mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Die Säur erhält man durch Zersetzung von Brombaryum mit der gena erforderlichen Menge Schwefelsäure und Destillation bei 16°.

usammensetzung.			
	K	39	32,7
	Br	80	67,13
	KBr	119	100,0

igenschaften. Das Bromkalium krystallisirt in Formen des egulären Systems, meist Würfeln, die oft ansehnliche Grös erlangen. Spec. Gew. = 2,69 bei 3,9°. Beim Glühen zersp ngen die Krystalle sehr heftig, schmelzen ohne Zersetzung bei r drigerer Temperatur als das Chlorür und das Sulfat des Kaliu s und erstarren in der Kälte wieder krystallinisch.

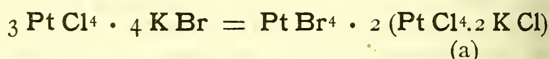
as Bromkalium erfordert zur Lösung 1,8 Th. Wasser bei c 1,55 bei 20°, etwas weniger als 1 Th. bei 100°. Die

Lösungen schmecken stark salzig und sind neutral. Bei löst sich das Bromkalium in 200 Th. Weingeist von $0{,}830$ s

In der wässerigen Auflösung des Bromkaliums wird d Zusatz mässig verdünnter Schwefelsäure oder Salpeters keine sichtbare Veränderung hervorgerufen. Durch con trirte Schwefelsäure jedoch wird Brom und Bromwasse neben schwefeliger Säure entbunden, durch concentrirte petersäure die dunkelbraunen Verbindungen $NOBr$ und NO

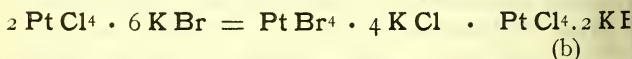
Bromkaliumlösung vermag selbst in der Wärme Kal permanganatlösung nicht zu entfärben. Durch Eisench wird das Bromkalium sogar bei 100° und Anwendung con trirter Auflösungen nicht zersetzt. Die Sauerstoffsalze Palladiums erzeugen in Bromkaliumlösung einen Niedersc von rothbraunem Palladiumbromid, welcher bei Anwen von Palladiumchlorür ausbleibt, weil die Brom- und Chlo bindungen des Palladiums mit den Chlorüren der Alkalime sehr leicht löslich sind.

Platinchlorid gibt mit Bromkaliumlösung gelbes Kal platinchlorid (a):



$$3\,PtCl^4 \cdot 4\,KBr = PtBr^4 \cdot 2\,(PtCl^4.2\,KCl) \quad \text{(a)}$$

oder bei Ueberschuss concentrirter Bromkaliumlösung die r bromhaltige Verbindung (b):



$$2\,PtCl^4 \cdot 6\,KBr = PtBr^4 \cdot 4\,KCl \cdot PtCl^4.2\,K \quad \text{(b)}$$

Kocht man das gelbe Salz (a) mit concentrirter Br kaliumlösung, so erhält man beim Erkalten prächtig r Krystalle von (b).

Wenn man concentrirte Auflösung von Kupfervitriol dem zehnfachen Volum concentrirter Schwefelsäure zusam bringt und Bromkaliumlösung auf die abgekühlte Misch fliessen lässt, so entsteht nach sanftem Hin- und Herne eine schwarze Zone von Kupferbromid $CuBr^2$. Man er dieses noch mit dem kleinsten Tröpfchen einer Auflösung Bromkalium in Wasser, wenn man sie von gepulvertem, besten entwässertem Kupfervitriol aufsaugen lässt und mit centrirter Schwefelsäure berührt.

Beim Vermischen gesättigter Lösungen von Bromkal und Sublimat entsteht einer weisser Niederschlag von Qu silberbromid, welcher sich bei 17° in etwas weniger als 100 bei 100° schon in 5 Th. Wasser auflöst und von Weing

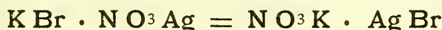
Sul matlösung und Bromkaliumlösung ebenfalls reichlich aufger mmen wird.

Das Bromsilber fällt je nach Umständen bald weiss, bald gel aus; es ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in concentrir m Ammoniak und heisser gesättigter Salmiaklösung, fast gar nicht in andern Ammoniumsalzen, auch nicht leicht in Na umthiosulfat (§ 220), wovon Chlorsilber reichlich aufgenor ien wird. Durch Digestion mit gesättigter Jodkaliumlös g geht das Bromkalium, wie auch das Chlorsilber, in Jodsilb über.

§ 239.

Prüfung. Das Bromkalium enthält sehr gewöhnlich Kaliumcar nat, Sulfat und Chlorkalium, seltener Jodkalium und bromsau s Kalium. Auch Bromnatrium kommt nicht leicht darin vor da es weniger leicht krystallisirt, in Wasser und Weingeis weit reichlicher löslich ist und überdies bei Temperaturen unte 30° monoklinische Säulen $NaBr + 2OH^2$ bildet; eine irge d erhebliche Beimengung dieses Salzes würde sich schon dur seinen 25,9 pC betragenden Wassergehalt verrathen. Bro kalium ist unfähig Krystallwasser aufzunehmen. Auf Natriu salze im allgemeinen prüft man in der bei Pottasche und Kali nhydroxyd beschriebenen Art, wobei die Untersuchung dad ch zu erleichtern ist, dass man das gepulverte Bromkali i mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 17° schüttelt. In den meisten Fällen wird die Flüssigkeit an Natriumsalz reic r sein als der Rückstand.

Um *Chlorkalium* aufzufinden, stützt man sich auf das gering e Atomgewicht des Chlors. Versetzt man die mit Salpete säure angesäuerte Auflösung einer gewogenen Menge getroc ieten Bromkaliums mit der eben erforderlichen Menge Silb nitrat, so kann sich im Filtrate weder Brom noch Silber finde ; es wird nicht getrübt, wenn man noch mehr Bromkalium oder salpetersaures Silber zusetzt:



$$KBr \cdot NO^3Ag = NO^3K \cdot AgBr$$

Wenn aber das Bromkalium mit Chlorkalium verunreinigt ist, reicht das Silbernitrat nicht hin, um Brom und Chlor volls ndig auszufällen; das Filtrat gibt auf Zusatz von Silber aufs eue einen Niederschlag. Von den betreffenden Moleculargew hten ausgehend erhält man z. B. folgende Zahlen:

KBr

119	Th.	bedürfen	170	Th.	Silbernitrat
100	„	„	$142{,}80$	„	„
99	„	„	$141{,}372$	„	„
100	„	liefern	$157{,}9$	„	Bromsilber

KCl

$74{,}5$	Th.	bedürfen	170	Th.	Silbernitrat
100	„	„	228	„	„
1	„	bedarf	$2{,}280$	„	„
100	„	liefern	$192{,}6$	„	Chlorsilber

In geraden Zahlen entsprechen 7 Th. Bromkalium ge u 10 Th. Silbernitrat und 7 Th. Chlorkalium genau $15{,}97$ Silbernitrat.

Während 1 g reines Bromkalium durch $1{,}428$ g Silberni t vollständig zerlegt wird, beansprucht z. B. ein Präparat, welc s 1 pC Chlorkalium enthält, schon $1{,}436$ g Silbernitrat.

Der Unterschied von 8 mg ist zu gering; man geht sic - rer, wenn man mehrere Gramme Bromkalium in Arbeit nim . Aber noch weit zweckmässiger ist es, jede der beiden S - stanzen für sich in so viel Wasser aufzulösen, dass man 100 c erhält. 10 cc Bromkaliumlösung, enthaltend $0{,}10$ g Salz, w - den dann vollkommen zersetzt durch $14{,}28$ cc Silberlösung, - fordern aber bei 1 pC Chlorkalium $14{,}36$ cc. Der Untersch d von $0{,}08$ cc ist allerdings auch nicht mit Sicherheit messb ; wenn man aber nach Zusatz von 14 cc der einprocenti n Silberlösung für das weitere Titriren eine sehr viel stärker v - dünnte anwendet, z. B. eine hundertfach verdünnte Norm - silberlösung ($1{,}70$ Silbersalpeter gelöst zu 1 Liter), so tre n die Unterschiede hervor.

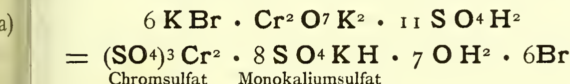
Enthielte das Bromkalium ausser Chlorkalium noch and Salze, oder würde es in feuchtem Zustande der obigen Prüfu unterworfen, so müssten die Resultate unrichtig ausfallen.

Käme z. B. Chlornatrium im Bromkalium vor, so wü es leicht daran zu erkennen sein, dass es weit mehr Silb - lösung beansprucht; 1 Th. NaCl erfordert ja $2{,}9$ Silbernit . Aber der Mehrverbrauch an Silber könnte möglicherweise v - deckt werden durch gleichzeitigen Gehalt des Präparates n einem auf Silber nicht wirkenden Salze.

Um den *Chlor*gehalt qualitativ zur Anschauung zu bring , kann man wohl den ausgewaschenen noch feuchten Silb - niederschlag mit einer kalt gesättigten Auflösung von Amm - niumcarbonat zusammenbringen und nach einiger Zeit filtrir . Hat man nur mit Bromsilber zu thun, so entsteht beim Ueb -

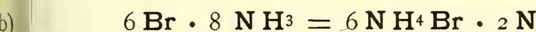
n mit Salpetersäure eine leichte Trübung, während sich egenwart von Chlorsilber ein Niederschlag zeigen kann. diese Probe ist ungenügend, weil eine nicht unerhebliche Chlorsilber in dem Ammoniumnitrat gelöst bleibt, das- also unter Umständen übersehen werden muss.

Vill man mit Sicherheit selbst sehr geringe Mengen Chlor eisen, so mischt man das Bromkalium mit Kaliumchromat ersetzt das Gemenge mit Schwefelsäure; reines Brom- liefert ein aus Brom und Wasser bestehendes Destillat:



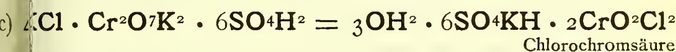
a) $$6\,KBr \cdot Cr^2O^7K^2 \cdot 11\,SO^4H^2$$
$$= (SO^4)^3Cr^2 \cdot 8\,SO^4KH \cdot 7\,OH^2 \cdot 6Br$$
Chromsulfat Monokaliumsulfat

erdünnt man das gelbbraune Destillat mit Ammoniak, so s farblos, indem unter Stickstoffentwickelung hauptsäch- romammonium entsteht:



b) $$6\,Br \cdot 8\,NH^3 = 6\,NH^4Br \cdot 2\,N$$

t Chlormetall zugegen, so mischt sich dem Destillate chromsäure (Chromoxychlorid) bei, indem im wesentlichen de Zersetzung gleichzeitig neben (a) erfolgt:



c) $$4\,KCl \cdot Cr^2O^7K^2 \cdot 6SO^4H^2 = 3OH^2 \cdot 6SO^4KH \cdot 2CrO^2Cl^2$$
Chlorochromsäure

ie Verbindung CrO^2Cl^2 zerfällt mit Wasser in Chrom- nhydrid und Salzsäure: $CrO^2Cl^2 \cdot OH^2 = 2HCl \cdot CrO^3$.

ügt man dem Destillate verdünntes Ammoniak bei, so man Ammoniumchromat $CrO^4.2NH^4$. In der Auflösung Salzes, welche die Gegenwart des Chroms schon durch elbe Farbe verräth, kann die Chromsäure mit aller Sicher- chgewiesen oder durch Erwärmen mit etwas Salzsäure twas Weingeist in grünes Chromoxydsalz übergeführt n.

m im Bromkalium, gestützt auf die Gleichungen (a) und s Chlor nachzuweisen, bringt man daher 4 g des zu prü- Salzes mit 3 g Kaliumdichromat in eine gut getrock- etorte, deren Hals in eine Vorlage mündet, die etwas r enthält, um Spuren von Chlor, welche immerhin bei rsetzung (c) auch auftreten, festzuhalten. Alsdann giesst g concentrirte Schwefelsäure in die Retorte, worauf die ation der schon bei 118° siedenden Chlorochromsäure h geht und nur zuletzt durch Erwärmung unterstützt muss. Man neutralisirt das Destillat mit officinellem,

zuvor auf das doppelte verdünntem Ammoniak, und prüft f
Chrom.

Die obige Untersuchung des Bromkaliums auf Chlorkali
kann dadurch verschärft werden, dass man das Präparat zu
mit 90 procentigem Weingeist auskocht, worin das Chlorkali
weit weniger löslich ist, als das Bromkalium. Das ungelö
Salz kann daher reicher an Chlorkalium sein.

Dieser Prüfung darf das käufliche Bromkalium nicht unt-
worfen werden, weil sie noch geringere Mengen als 1 pC Chl-
kalium anzeigt und 1 bis 2 pC dieses Salzes im officinel
Bromkalium nicht zu beanstanden sind. Nur ganz ausnah-
weise wird ein chlorfreies Bromkalium in Wirklichkeit zu fin
sein, so dass zur Prüfung des officinellen Präparates die Fäll
mit Silberlösung benutzt werden muss.

Ist *bromsaures Kalium* vorhanden, so färbt sich die A-
lösung des Bromkaliums in 8 Th. Wasser gelb, wenn m
einige Tropfen Schwefelsäure von $1_{,1}$ sp. G. oder Salpetersä
von $1_{,3}$ sp. G. zugibt; beim Schütteln mit Schwefelkohlens
geht das in Feiheit gesetzte Brom in diesen über. Nimmt m
Salzsäure statt der Salpetersäure, so färbt sich die Auflösu
besonders in der Wärme, wegen der Bildung von Chlorbr
gelb. Essigsäure vermag nicht Brom aus Bromaten abzusch-
den, oder doch nicht vollständig.

Durch Schwefelwasserstoff wird die Bromsäure in Bro-
wasserstoffsäure übergeführt, gleichzeitig bildet sich Schwe-
säure und die Flüssigkeit, welche nun bleibend und stark sa
reagirt, trübt sich durch Abscheidung von Schwefel. Die G
genwart von Chlorkalium und Bromkalium verhindert di
Reaction nicht.

Salpetersäure-Salze entdeckt man im Bromkalium, ind
man dasselbe mit gleichviel Eisenfeile, Zinkfeile und fest
Aetznatron zusammenbringt und ein der Mischung gleich
Volum Wasser zugibt. Bei Gegenwart von Nitraten wird
Salpetersäure durch den schon in der Kälte, noch reichlich
beim Erwärmen auftretenden Wasserstoff zu Ammoniak red
cirt. Schiebt man in den Hals des Kölbchens einen Papie
streifen, auf welchen man mit Wasser etwas Calomel eingerieb
hat, so wird derselbe durch das Ammoniak geschwärzt. Dies
Versuch muss durch den Nachweis ergänzt werden, dass de
Bromkalium nicht etwa ein Ammoniaksalz beigemengt ist.

Um die Salpetersäure noch in anderer Weise zur A
schauung zu bringen, fällt man eine gesättigte wässerige L
sung des Bromkaliums mit Bleiacetat in geringem Ueberschus

enauer mit Silberacetat oder Silbersulfat und weist im die Salpetersäure vermittelst Eisenvitriol nach. Die ge- Menge Bromblei, welche im erstern Falle in Lösung und das auf Zusatz von Schwefelsäure niederfallende at hindern die Reaction nicht.

i dem gegenwärtig viel höhern Werth des *Jodkaliums* Vorkommen desselben im Bromkalium zur Seltenheit en. Man erkennt es leicht, indem man das letztere in Wasser gelöst mit 2 Th. verdünntem Stärkekleister ke mit 100 Wasser gekocht) schüttelt, hierauf wenige n Chlorwasser ruhig auf die möglichst kalte Mischung lässt und dann das Reagirrohr sanft hin und her neigt. kalium zugegen, so entsteht eine blaue Zone von Jod- Durch allzu reichlichen Zusatz von Chlorwasser wird lung derselben verhindert, weil sich $JCl + HCl$ bildet, gelbe wässerige Lösung bei grösserer Verdünnung (durch von JO^3H) farblos wird und nicht auf Stärkekleister Doch kann man die blaue Färbung auch in diesem rhalten oder wieder hervorrufen, wenn man die Flüssig- t Stanniol schüttelt und ein Tröpfchen Salzsäure zugibt. össere Mengen Jodkalium im Bromkalium lassen sich rkennen, wenn man der Auflösung Eisenchlorid beifügt, h nur Jod ausgeschieden wird, das man in Schwefel- stoff überführen kann; einzelne Jodkaliumkrystalle wür- rch Betupfen mit Platinchlorid (siehe oben p. 654 und kalium) entdeckt.

ist einleuchtend, dass die oben erwähnten Prüfungen omkaliums, besonders auf Chlorkalium, nur dann richtig hrt werden können, wenn kein Jod im Spiele ist. Man dasselbe austreiben, indem man das Bromkalium mit iem Bromwasser zur Trockne eindampft.

schichte. Das Bromkalium wurde 1826 durch BALARD Brom) zuerst dargestellt.

§ 240. JODKALIUM. — KALIUM JODATUM.

rstellung. I. Die einfachste Methode beruht auf der von Jodkalium und jodsaurem Kalium beim Eintragen in Aetzkalilösung:



$$6J \cdot 6KOH = 3OH^2 \cdot JO^3K \cdot 5KJ$$

n rührt in Kalilauge von 1,333 spec. Gew. so lange Jod die Flüssigkeit dauernd bräunliche Farbe angenommen

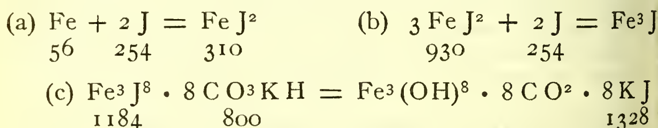
hat, mischt dann Stärkemehl (ungefähr $^1/_{10}$ vom Gewichte Jods) dazu und dampft zur Trockne ein. Um das jods Kalium in Jodkalium überzuführen, bringt man das Salzgem portionenweise in einem eisernen Tiegel zum gelinden Glü wobei der Sauerstoff des Jodates zur Verbrennung der St dient. Die verkohlte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, di filtrirt und zur Trockne eingedampft.

Weniger vollständig gelingt die Reduction der Jods durch längere Erwärmung der Salzlösung mit Eisenfeile Zinkblech.

In Betreff der völligen Befreiung des Salzes von jodsau Kalium gelten die bei Bromkalium hinsichtlich des Kaliumb mates hervorgehobenen Bemerkungen.

Wenn chlorfreies Aetzkali billig genug zu haben ist, so w obiges Verfahren vorgezogen.

II. Weit leichter als das Kaliumhydroxyd ist das Mo kaliumcarbonat (Kalium bicarbonicum § 249) frei von Ch zu erlangen und in folgender Art auf Jodkalium zu ve beiten. Man löst in wässerigem Eisenjodür noch so viel auf, wie die Formel (der nicht darstellbaren Verbindu $Fe^3 J^8$ angibt und fällt bei Siedhitze mit Monokaliumcarbo Dadurch entsteht ein dichtes schwarzes Hydrat, das bald Boden sinkt und sich leicht auswaschen lässt. Diese D stellung verläuft nach folgenden Gleichungen und Zahlenverh nissen:

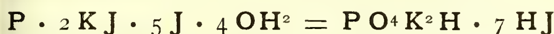


(a) $Fe + 2J = FeJ^2$ — 56, 254, 310 (b) $3FeJ^2 + 2J = Fe^3J$ — 930, 254

(c) $Fe^3J^8 \cdot 8CO^3KH = Fe^3(OH)^8 \cdot 8CO^2 \cdot 8KJ$ — 1184, 800, 1328

Man erwärmt hiernach gelinde z. B. 450 g Wasser t 25 g Eisenfeile und bringt allmählich unter Vermeidung stark Erhitzung 85 g Jod dazu. Die grünliche Lösung wird filtr und in verschlossener Flasche mit 28 g fein zerriebenem J in der Wärme geschüttelt, bis letzteres gelöst ist, worauf m die Flüssigkeit in eine siedende Lösung von 89 g Monokaliu carbonat in 300 Wasser giesst und eindampft bis sich Eisenhydroxyd gut absetzt. Dasselbe entspricht einem Hydr des Magneteisens ($Fe^2O^3.FeO$) + 4 OH^2 und besitzt me als andere Eisenhydroxyde die hier besonders werthvolle Eige schaft, sich dicht abzusetzen. Man filtrirt dasselbe ab, wasc es aus und dampft die gesammte Flüssigkeit zur Trockne e

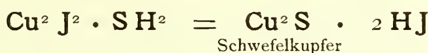
Die Salzmasse wird in ihrem doppelten Gewichte Wasser wieder aufgenommen, mit Jodwasserstoffsäure wenn nöthig neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Die hierzu benöthigte kleine Menge Jodwasserstoffsäure entwickelt man aus einem Kölbchen, das 1 Th. Phosphor, am besten rothen, 11 Th. Jodkalium, 20 Th. Jod und etwas Wasser enthält:



$$P \cdot 2\,KJ \cdot 5\,J \cdot 4\,OH^2 = PO^4K^2H \cdot 7\,HJ$$

Die bei grössern Mengen heftige Einwirkung regelt man nach Bedarf durch kaltes oder warmes Wasser, in welches man den Kolben tauchen lässt.

II. Seitdem aus Südperu beträchtliche Mengen von Jodkupfer (siehe bei Jod § 3) in den Handel kommen, verarbeitet man es gelegentlich auf Jodkalium. Das gewaschene Jodür wird zerrieben und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt:



$$Cu^2J^2 \cdot SH^2 = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{Cu^2S} \cdot 2\,HJ$$

Die sogleich abzugiessende Jodwasserstoffsäure befreit man durch Schütteln mit Jod von Schwefelwasserstoff und neutralisirt sie am besten mit Monokaliumcarbonat. — Das Schwefelkupfer kann geröstet, der Vitriol ausgelaugt und das zurückbleibende Kupferoxyd mit Kupfererzen verarbeitet werden; der Vitriol dient immer wieder zur Fällung von Kupferjodür.

Auch die bei Bromkalium beschriebene dritte Darstellungsmethode eignet sich für die Gewinnung des Jodkaliums, weniger die vierte, weil durch Bildung von Jodstickstoff Gefahr und Verlust von Jod eintreten könnte:

Zusammensetzung.		
K	39	23,5
J	127	76,5
KJ	166	100,0

§ 241.

Eigenschaften. Aus reinen Lösungen krystallisirend, tritt das Jodkalium in durchsichtigen Würfeln auf, in alkalischen Laugen bilden sich leichter matte porzellanartige Würfel, bisweilen zu Säulen aneinander gereiht; seltener kommen Octaëderflächen vor. Das Salz besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch; sein spec. Gew. ist bei 17° sehr nahe = 3. Es

schmilzt schon im Glasrohr über dem einfachsten Weing lämpchen, weit leichter und dabei nicht so heftig zerspring wie das Bromkalium. Bei der Abkühlung erstarrt das kalium als undurchsichtige Krystallmasse; in mässiger Rothl verdampft es reichlich; das zurückbleibende Salz zeigt sich kalisch und enthält Jodat, wenn es eine Stunde lang in sch zendem Flusse erhalten worden ist.

An sehr feuchter Luft zerfliesst das Jodkalium; Licht Kohlensäure veranlassen durch Jodabscheidung eine gelbl Färbung. Werden 140 Th. des Salzes in 100 Th. Wasser 10,8° eingerührt, so sinkt das Thermometer auf — 11,7°. Auflösung von 10 Th. Jodkalium sind erforderlich: 7,87 Wasser von 0°, 7,04 bei 17,5°, bei Siedhitze 4,4. Die sättigte Lösung in siedendem Wasser kocht bei 118°; die 0° gesättigte gefriert noch nicht bei — 25°, eine 40procen erstarrt bei — 12°. Die Lösungen schmecken scharf s und sind bei völliger Reinheit des Salzes neutral.

In absolutem Alcohol ist das Jodkalium schwer löslich; 17° erfordert es 12 Th., bei Siedhitze 5 Th. Weingeist 0,830 spec. Gew. zur Lösung. — Von entwässertem Glyc wird es in der Wärme sehr reichlich aufgenommen und stallisirt nicht leicht wieder heraus.

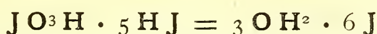
166 Th. (1 Mol.) Jodkalium gelöst in 332 Th. Wa nehmen ohne bedeutende Temperaturveränderung 254 (2 At.) Jod auf. Die tief schwarzbraune Flüssigkeit lässt Zusatz von wenig Wasser 127 Th. (1 At.) Jod fallen. abgegossene Lösung gibt an Schwefelkohlenstoff nicht le alles Jod ab, eben so wenig die ursprüngliche Lösung, währ wässerige und weingeistige Jodlösung durch Schwefelkoh stoff entfärbt wird. Aus Schwefelkohlenstoff, der mit Jod sättig ist, kann man hingegen durch Schütteln mit wässer oder weingeistiger Jodkaliumlösung das Jod leichter wegnehm Es sind daher wenigstens in der weingeistigen Lösung Ver dungen von den Formeln KJ^2 und KJ^3 anzunehmen.

Verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, rufen in der lösung des reinen Jodkaliums keine sichtbare Veränderung vor, bewirken aber die Abscheidung von Jod, sobald die ringste Menge von Jodsäuresalz zugegen ist. Kaliumjodat sich wird zwar durch Säuren nicht oder nur sehr langsam färbt, aber die z. B. durch Weinsäure, Schwefelsäure o reine Salpetersäure in Freiheit gesetzte Jodsäure wirkt sogl zersetzend:

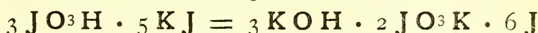


$$5KJ \cdot JO^3H \cdot 5NO^3H = 3OH^2 \cdot 5NO^3K \cdot 6J$$

Aus Jodwasserstoff und aus Jodüren scheidet Jodsäure schon Jod ab:

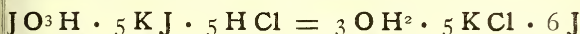


$$JO^3H \cdot 5HJ = 3OH^2 \cdot 6J$$



$$3JO^3H \cdot 5KJ = 3KOH \cdot 2JO^3K \cdot 6J$$

unter Mitwirkung anderer Säuren:

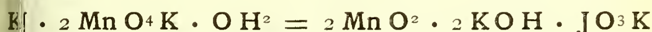


$$JO^3H \cdot 5KJ \cdot 5HCl = 3OH^2 \cdot 5KCl \cdot 6J$$

Enthält die Salpetersäure Spuren von niedrigern Stickstoffoxyden, so wird Jod frei, auch wenn kein Jodat zugegen ist.

Aus Jodkaliumlösung wird das Jod ferner ausgeschieden durch Chlor und Brom (durch Ueberschuss wird dasselbe gelöst) durch Chromsäure, Ferrisulfat und Ferrichlorid (nicht aber durch Ferriacetat) durch das Chlorat und die Chromate des Kaliums nach Zusatz verdünnter Säure.

Durch Kaliumpermanganat wird das Jod des Jadkaliums selbst bei grosser Verdünnung vollständig in Jodsäure verwandelt:



$$KJ \cdot 2MnO^4K \cdot OH^2 = 2MnO^2 \cdot 2KOH \cdot JO^3K$$

Palladiumsalze erzeugen in Jodkaliumlösung einen schwarzen, bei Anwendung von Palladiumchlorür sehr langsam zu Boden sinkenden Niederschlag PdJ^2. Diese nicht krystallisirbare Verbindung löst sich in concentrirter Jodkaliumlösung auf, in Wasser aber so wenig, dass sie sich in Form dunkelbrauner Flocken im Laufe eines Tages zeigt, wenn auch nur noch 1 Th. Jodkalium in 400 000 Th. Wasser vorhanden ist. Die entsprechenden Verbindungen des Chlors und Broms (vergl. jedoch p. 654) sind in Wasser löslich.

Durch Platinchlorid wird aus Jodkalium zunächst Jod und Platinjodür als schwarzer, amorpher, an der Glaswand haftender Niederschlag ausgeschieden:

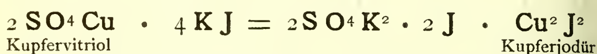


$$PtCl^4 \cdot 4KJ = 4KCl \cdot PtJ^2 \cdot 2J$$

Bald zeigt sich auch ein Platinspiegel am Glase. Bei sehr grosser Verdünnung entsteht nur eine braune Färbung. Filtrirt man im erstern Falle und setzt noch mehr Platinchlorid zu, so fällt auch das gelbe krystallisirte Salz $PtCl^4.2KCl$ nieder, welches aus einer Mischung von jodsaurem Kalium und Platinchlorid ohne Jodabscheidung erhalten wird. — Ein Jodkaliumkrystall wird, im Gegensatze zu Bromkalium, aus den oben er-

wähnten Gründen schwarz, wenn man ihn mit der Lösung v Platinchlorid oder Palladiumchlorür berührt.

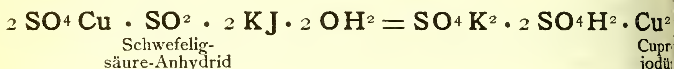
Da die Verbindung $Cu J^2$ nicht darstellbar ist, so entst bei der Vermischung eines Cuprisalzes (doch nicht bei Anw dung des alkalischen Tartrates) mit Jodkalium weisses Kupf jodür, welches wegen des gleichzeitig austretenden Jods bra erscheint:



$$2\,SO^4Cu \cdot 4\,KJ = 2\,SO^4K^2 \cdot 2\,J \cdot Cu^2J^2$$

Kupfervitriol — Kupferjodür

Wird von vornherein durch ein Reductionsmittel für U wandlung des Cuprisalzes in Cuprosalz gesorgt, so schei sich kein Jod aus:



$$2\,SO^4Cu \cdot SO^2 \cdot 2\,KJ \cdot 2\,OH^2 = SO^4K^2 \cdot 2\,SO^4H^2 \cdot Cu^2$$

Schwefeligsäure-Anhydrid — Cupr jodü

Statt des Schwefeligsäure-Anhydrids kann auch Eise vitriol dienen.

Wenn man ein Tröpfchen Kupfervitriollösung auf ein mö lichst kleines Körnchen Jodkalium bringt, so färbt es sich dur das ausgeschiedene Jod schwarz; fliessen einige Tropfen co centrirter Schwefelsäure dazu, so bleibt sie, von den Jodflitte abgesehen, ungefärbt wenn man weiter mit Schwefelsäure ve dünnt.

Mit Sublimatlösung betupft färbt sich ein Körnchen Jo kalium roth; das Quecksilberjodid (s. dieses, § 285) löst si aber im Ueberschusse des Jodkaliums wieder auf.

Jodsilber aus Silberlösungen gefällt ist gelblich, bei Gege wart von viel Ammoniak wird es blasser ohne sich zu lösen es wird spärlich von Natriumhyposulfit (§ 220), ziemlich reichli von gesättigter wässeriger Jodkaliumlösung aufgenommen. Di Neigung des Silbers, sich mit Jod zu verbinden, ist so gross dass alles Jod aus einer Jodkaliumlösung abgeschieden wir welche man mit überschüssigem Chlorsilber oder Bromsilbe schüttelt.

§ 242.

Prüfung. Das Jodkalium kann leicht mit den bei Brom kalium genannten Salzen verunreinigt sein, deren Auffindung i der dort angegebenen Weise geschieht. Auch mit Bezug au Jodnatrium gelten die Erörterungen über Bromnatrium hier noch

in herem Grade. Jodnatrium ist zerfliesslich und verliert bei er Aufbewahrung, wie beim Glühen sehr bald etwas Jod, wie enn überhaupt die Neigung des Jods, mit Natrium eine Ver ndung einzugehen, so gering ist, dass man beide Elemente ohn Gefahr zusammenschmelzen kann, während Jod und Kalium sich beim Erwärmen unter Explosion vereinigen.

Nur in Temperaturen von mehr als 40° anschiessende Kry alle des Jodnatriums sind wasserfreie Würfel, sonst aber bild sich monoklinische Säulen von der Zusammensetzung Na J + 2 O H^2, also $19{,}_4$ pC Wasser enthaltend. Zunächst wäre das odkalium daher auf Wassergehalt zu prüfen, indem man eine sorgfältig gewählte Probe, welche die Durchschnittsbes affenheit der Waare genau darstellt, bei 180° trocknet. Die s Salz dient dann auch zu den folgenden Versuchen, so z. B. zur chmelzung. Reines Jodkalium schmilzt im Glasröhrchen übe der Weingeistlampe zu einer dünnflüssigen, klaren und fart sen Flüssigkeit, was durch mancherlei Beimengungen mehr ode weniger verhindert würde. Ein trockenes, klar schmelzen s Salz, welches mit 12 Th. warmen Weingeistes von $0{,}_{83}$ sp. G. (bei 17°) eine auch nach dem Erkalten klar bleiben : Auflösung gibt, kann nicht erhebliche Mengen von Sulfate Chlorüren, Jodaten enthalten. Auch Kaliumnitrat und Bro kalium sind schon hierdurch so gut wie ausgeschlossen.

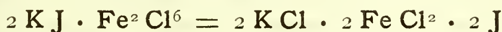
Eine fernere Prüfung des Jodkaliums besteht, wie bei Bro kalium in der quantitativen Bestimmung des Haloïds.

166 Th. K J erfordern 170 Th. N O^3 Ag und liefern 235 Th. Ag J.

100 Th. K J erfordern $102{,}_4$ Th. N O^3 Ag und liefern $141{,}_5$ Th. Ag J.

Die Untersuchung wird in der § 239 angegebenen Art ausgeführt.

Nicht minder genaue Methoden zur Bestimmung des Jods gibt die Massanalyse an die Hand. Kocht man z. B. Jodkalium mit isenchlorid, so erhält man Eisenchlorür und freies Jod, das n Jodkalium aufgefangen, volumetrisch so gut bestimmt wer n kann, wie das Eisenchlorür:



$$2\,KJ \cdot Fe^2Cl^6 = 2\,KCl \cdot 2\,FeCl^2 \cdot 2\,J$$

Diese Operation allein belehrt im Grunde schon genügend über die Reinheit des Jodkaliums.

Um die Beimischung von *Chlorkalium* oder *Chlornatrium* nachzuweisen, beginnt man damit, das fein gepulverte Jodkalium mit em vierfachen Gewichte Weingeist von $0{,}_{830}$ sp. G.

unter anhaltendem Umschütteln zu erwärmen. Der nach Erkalten und mehrmaligen Durchschütteln ungelöste Antheil des Präparates ist bei weitem reicher an Chlorüren, als Auflösung (S), weil letztere viel spärlicher oder so gut gar nicht in Weingeist üergehen. Dasselbe gilt auch von Jodaten, Carbonaten, Sulfaten, sowie von Bromkalium, we ebenfalls in R aufgesucht werden müssen.

Die Auflösung S lässt beim Erkalten oder nach anger sener Concentration auch wohl noch eine geringe Menge der zuletzt genannten schwer löslichen Salze fallen, we ebenfalls näher untersucht werden müssen.

Man trocknet das Salz R, löst 1 g davon in 10 g Wa auf, setzt 10 g Ammoniak von $0{,}_{96}$ sp. G. zu, schüttelt mit $1{,}_{10}$ g Silbernitrat, gelöst in 10 Th. Wasser, und lässt Jodsilber absitzen; dieses erfolgt bei dem hier empfohle Ueberschusse an Silber sehr bald. War Chlormetall zuge so enthält die klare Flüssigkeit Chlorsilber, welches herausf wenn man dieselbe mit Salpetersäure $(1{,}_{18})$ übersättigt, zwar verräth sich schon $^1/_2$ pC Chlorkalium, welches in Waare vorhanden war, jetzt durch eine sehr starke Trüb Tritt bei diesem Verfahren nur eine leichte Trübung sogl oder erst nach einigen Minuten ein, so enthielt das Jodkal weniger als $^1/_2$ pC Chlorkalium (vielleicht mit etwas KBr), seiner medicinischen Verwendung nicht Eintrag thut. — Verdampfungsrückstand von S dient zu Gegenproben auf Cl und Jodsäure.

Die Nachweisung des Chlors vermittelst der bei Br kalium (§ 657) auseinandergesetzten Darstellung von CrO^2 gelingt *nicht*, wenn neben Jodür nur wenig Chlorür vorh den ist.

Um *Brom* aufzusuchen, erwärmt man eine Probe des Salzes 40 Th. Wasser im Wasserbade, fügt etwas Kupfervitriol bei und l die Flüssigkeit eindampfen, bis das in Freiheit gesetzte Jod ver ist, worauf man unter verschiedenen Malen verdünnte Kupfervitr lösung zugibt, so lange noch Jod ausgeschieden wird. Das nunm eingetrocknete Salzgemenge muss deutlich, aber möglichst schw grün gefärbt sein. Man zieht es nach und nach mit klei Mengen Wasser aus, filtrirt von Kupferjodür ab und dar die Lösungen ein. Ist Brom vorhanden, so schwärzen s allmählich die Ränder der Schale durch wasserfreies Kup bromid $CuBr^2$. Ein Tröpfchen Wasser muss es sofort wie zu blassgrüner Flüssigkeit lösen, in welcher sich beim A dampfen die schwarzen Kreise aufs neue einstellen. Am de lichsten zeigen sich dieselben, wenn man in die warme, g trockene Schale concentrirte Schwefelsäure fliessen lässt, v

ı das Kupferbromid noch vollständiger entwässert, jedoch einiger Zeit zersetzt wird. Es gelingt in dieses Art, mit Sicherheit $^1/_2$ mg Bromkalium und selbst noch weniger ınschauung zu bringen, welches mit $49,_5$ mg Jodkalium scht ist. Das weisse Jodkupfer wird durch Schwefelsäure ıach einiger Zeit unter Jodabscheidung zersetzt.

Jodsaures Kalium ist in Weingeist von $0,_{830}$ sp. G. fast lich, so dass eine irgend erhebliche Menge desselben hauptch in dem oben besprochenen Rückstande R bleiben würde, auch der mit Jodkalium gesätttigte Weingeist mehr jodsaures m aufzunehmen vermag, als reiner Weingeist. Um schärarauf zu prüfen, löst man den Rückstand R in Wasser, die Auflösung auf einen Krystall von Weinsäure und telt ihn mit Schwefelkohlenstoff, welcher sich sofort durch rei gewordene Jod färbt. Die Weinsäure kann durch die en andern Säuren ersetzt werden.

Zur Reduction der Jodsäure kann man sich auch des serstoffes bedienen; man legt in die mit verdünnter Schwefel- angesäuerte Auflösung von R ein Zinkstäbchen und schichtärkemehllösung (1 in 100) an die Oberfläche der Flüssig- bei Gegenwart von Jod bildet sich nach sanftem Schau- des Reagirrohres alsbald eine blaue Zone. Jodkalium wird ı Wasserstoff unter diesen Umständen nicht verändert. Schwefelwasserstoffwasser scheidet aus Jodsäure-Salzen t Jod ab, doch wird die braune, durch gleichzeitig frei rdenen Schwefel trübe Flüssigkeit sofort wieder entfärbt, sich, neben Schwefelsäure, auch Jodwasserstoffsäure bildet.

In Jodkalium, welches Jodsäure-Salz enthält, wird bei län- Aufbewahrung schon durch den Einfluss der atmosphäen Kohlensäure eine Abscheidung von Jod herbeigeführt, hes dann, auf das feuchte Jodkalium einwirkend, die Braunıng einer ursprünglich weissen Waare zur Folge hat.

Arsen findet man im Jodkalium, indem man die verdünnte, Schwefelsäure angesäuerte Auflösung mit Zink in Berüh- bringt und einen mit Silberlösung betupften Papierstreifen die Mündung des Reagirrohres hält. Entwickelt sich n Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, was bei Gegenwart arseniger Säure sehr bald eintritt, langsamer, wenn Arsen- zugegen ist, so wird Silber als schwarzer Fleck auf dem er ausgeschieden.

Eben so gut kann man das Jodkalium in Aetzlauge aufı und die Entwickelung von Arsenwasserstoff in der bei iumhydroxyd § 458 beschriebenen Art vornehmen.

Salpetersäure wird in saurer Lösung durch Zink zu n-drigern Oxyden des Stickstoffes reducirt, welche aus Jodkali Jod frei machen. Man kann daher in dieser Weise das J-kalium auf Salpetersäuresalz prüfen, wenn es frei von Jodsä ist, aus welcher durch Zusatz von Säuren allein schon Jod geschieden wird. Ausserdem kann es auf die bei Bromkali § 239 erwähnte Art auf Salpetersäure geprüft werden.

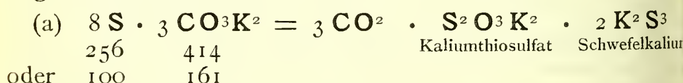
Sollte das Jodkalium *Cyankalium* oder *Jodcyan* enthalt, so werden diese gefährlichen Beimengungen z. B. in der Jod § 3 angedeuteten Weise aufgefunden.

Geschichte. (Siehe bei Jod.) H. DAVY zeigte 1813, d durch Kochen von Jod mit Aetzlauge Jodür und Jodat e steht.

§ 243. SCHWEFELKALIUM. — KALIUM SULFURATUM.

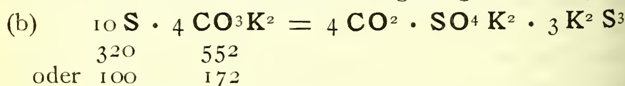
Vorkommen. In alkalischem Mineralwasser; doch dür Schwefelkalium im ganzen seltener darin vorkommen, als Schwef natrium oder Schwefelcalcium.

Bildung. Durch Einwirkung von Schwefel auf Kaliu carbonat entsteht schon beim Schmelzpuncte des erste Schwefelkalium, bei angemessenen Verhältnissen hauptsächli folgendermassen:



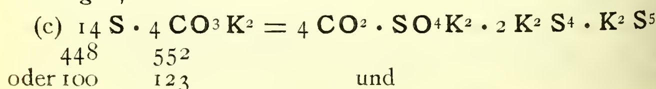
(a) $8\,S \cdot 3\,CO^3K^2 = 3\,CO^2 \cdot S^2O^3K^2 \cdot 2\,K^2S^3$ (Kaliumthiosulfat, Schwefelkaliu[m])
256 414
oder 100 161

oder bei etwas mehr Carbonat und gesteigerter Temperatur

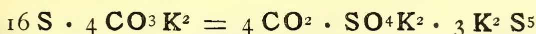


(b) $10\,S \cdot 4\,CO^3K^2 = 4\,CO^2 \cdot SO^4K^2 \cdot 3\,K^2S^3$
320 552
oder 100 172

Bei Anwendung von noch mehr Carbonat bleibt ein The desselben unzersetzt oder wirkt in stärkerer Hitze auf da Schwefelkalium, so dass K^2S^2, zuletzt aber ausschliesslic Sulfat und Sulfit SO^3K^2, entsteht. Vermehrt man umgekeh den Schwefel bedeutend, so bilden sich schwefelreichere Ve bindungen, z. B.:



(c) $14\,S \cdot 4\,CO^3K^2 = 4\,CO^2 \cdot SO^4K^2 \cdot 2\,K^2S^4 \cdot K^2S^5$
448 552
oder 100 123 und



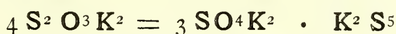
$$16\,S \cdot 4\,CO^3K^2 = 4\,CO^2 \cdot SO^4K^2 \cdot 3\,K^2S^5 \qquad (d)$$

Jebersteigt der Schwefel das Verhältniss d, so verdampft eberschuss und in Temperaturen von ungefähr 800° bleibt sächlich Vierfachschwefelkalium, Tetrasulfuret:



$$13\,S \cdot 4\,CO^3K^2 = 4\,CO^2 \cdot SO^4K^2 \cdot 3\,K^2S^4 \qquad (e)$$

)ie höhern Sulfurete gehen auch aus der Zersetzung des edriger Temperatur, nach (a) entstandenen Thiosulfates sulfits) hervor:



$$4\,S^2O^3K^2 = 3\,SO^4K^2 \cdot K^2S^5 \qquad (f)$$

)as Pentasulfuret entsteht gleichfalls, neben Thiosulfat, man Schwefel kürzere Zeit mit Aetzlauge erwärmt oder end mit Kaliumcarbonat kocht:



$$12\,S \cdot 3\,CO^3K^2 = 3\,CO^2 \cdot S^2O^3K^2 \cdot 2\,K^2S^5 \qquad (g)$$

)iese Kaliumsulfurete sind amorph oder immerhin nur un- ch krystallinisch, doch bildet die Verbindung K^2S^4 kry- rte Hydrate. Noch andere Sulfurete sind in verschiedener zu erhalten; z. B. K^2S als rothe Krystallmasse durch n von Kaliumsulfat in Wasserstoff, KSH bei dunkler Roth- us Carbonat und Schwefelwasserstoff.

ättigt man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, so erhält Krystalle $(KSH)^2OH^2$ und aus ihrer unter Luftabschluss leichviel Aetzkali versetzten Lösung die Verbindung $K^2S + 5\,OH^2$.

)arstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken ist nicht eine mte Schwefelverbindung des Kaliums in völliger Reinheit erlich, sondern ein im wesentlichen den Gleichungen (a) ›) entsprechendes Product, welches auch wohl noch Car- enthalten darf. Da nach (b) nur 1 Atom Schwefel in er unnütze Sulfat übergeht, so ist es vortheilhafter, die llung annähernd jener Gleichung anzupassen. Dieses durch einen Ueberschuss des Carbonates auch insofern stigt, als die Schwefelung des Kaliums alsdann bei nie- er Temperatur erfolgt. Geht man darauf aus, die Bildung ılfat möglichst einzuschränken, so erscheinen die Gleichun- c) und (d) allerdings noch günstiger; sie führen aber Verdampfung des Schwefels und Bildung von Schweflig- nhydrid unverhältnissmässigen Verlust herbei. Ausser- tellt sich z. B. das Pentasulfuret als Quelle von Schwefel- stoff, der folgenden Gleichung (i) zufolge, nicht vortheil- heraus als das Sulfuret K^2S^3; ferner sind die höhern

Schwefelungsstufen weniger ätzend. Es ist also kein Gr vorhanden, auf die Bildung dieser letztern auszugehen.

Das Gemenge von Schwefel und Kaliumcarbonat w übrigens im Verlaufe der Arbeit in seinen verschiedenen Punc bald diesen bald jenen der durch obige Gleichungen aus drückten Vorgänge darstellen.

In Wirklichkeit pflegt man 2 Th. Kaliumcarbonat auf 1 Schwefel zu nehmen und bei kleineren Mengen fein gepulv und genau gemischt in einem Porzellantiegel zusammen schmelzen. Wählt man dazu frisch geglühtes reines Carbo so könnte eine den Gleichungen (a) und (b) entsprechende V minderung desselben wohl eintreten, z. B. 10 Schwefel und Carbonat; von bestimmten Vorschriften der Pharmacopöen jedoch nicht abgewichen werden, da es sich immerhin um Gemenge und nicht um eine bestimmte Verbindung h delt. Für das zum innerlichen Gebrauche bestimmte Schwe kalium muss gereinigter arsenfreier Schwefel verarbe werden.

Zu äusserlicher Anwendung genügt eine aus Pottasche Schwefelblumen bereitete Schwefelleber; mit Rücksicht Wassergehalt und Unreinheit der Pottasche ist es alsdann boten, 2 Th. derselben auf 1 Th. Schwefel zu nehmen. sonders wenn man zerkleinerten Stangenschwefel verarbei erleichtert man sich die Ausführung, indem man ferner un fähr 1 Thl Wasser zusetzt und das Gemenge in einem g eisernen Gefässe erwärmt. Da gesättigte Pottaschenlösung bei 135° zum Sieden gelangt, so schmilzt der Schwefel, l sich mit dem Alkali innig mischen und vermag nun rascher wirken. Allerdings tritt hierbei auch etwas Schwefelwass stoff auf, was auch immer der Fall ist, wenn man nicht Pottasche zuvor entwässert: $K^2S^5 \cdot 2KSH = 2K^2S^3 \cdot S$

Nach Verdampfung des Wassers erhitzt man weiter, die Schwefelleber eben in ruhigen Fluss gelangt, sticht die kaltende Masse im richtigen Augenblicke vom Gefässe los, z kleinert sie nach völliger Erhärtung möglichst rasch und h sie sogleich gut verschlossen auf.

§ 244.

Eigenschaften. Die Farben der Kaliumsulfurete schw ken zwischen rothbraun und grünlichgelb; das gewöhnli

Aussehen der officinellen Präparate wird durch die Benennung Schwefelleber nicht übel bezeichnet, namentlich in geschmolzenem Zustande. Durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft beginnt sehr bald eine Zersetzung unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von Thiosulfat:



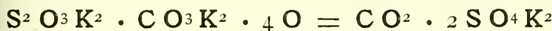
$$K^2S^3 \cdot CO^2 \cdot OH^2 = CO^3K^2 \cdot 2S \cdot SH^2$$

und



$$K^2S^3 \cdot 3O = S \cdot S^2O^3K^2$$

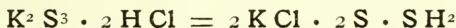
Dabei wird das Präparat auch wegen des frei gewordenen Schwefels blasser. Wenn die Schwefelleber zerfliesst und, namentlich bei Carbonatgehalt, reichlicher Sauerstoff aufnimmt, so entsteht auch Sulfat:



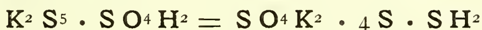
$$S^2O^3K^2 \cdot CO^3K^2 \cdot 4O = CO^2 \cdot 2SO^4K^2$$

In der Wärme gehen diese Zersetzungen sehr viel rascher vor sich; beim Glühen der trockenen Schwefelleber im luftfreien Raume bleibt, von Sauerstoffverbindungen abgesehen, wesentlich K^2S^3, welche Verbindung einer Glühhitze von ungefähr 900 widersteht. In trockener Luft geglüht, gibt die Schwefelleber Sulfat.

Säuren entbinden aus dem Schwefelkalium Schwefelwasserstoff und zwar jeweilen, unter Abscheidung von Schwefel, immer nur 1 Mol.:

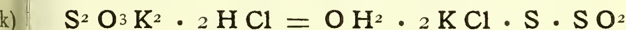
h) 

$$K^2S^3 \cdot 2HCl = 2KCl \cdot 2S \cdot SH^2$$

i) 

$$K^2S^5 \cdot SO^4H^2 = SO^4K^2 \cdot 4S \cdot SH^2$$

Das Thiosulfat wird durch Säuren in nachstehender Art zersetzt:

k) 

$$S^2O^3K^2 \cdot 2HCl = OH^2 \cdot 2KCl \cdot S \cdot SO^2$$

Von der Gegenwart des *Thiosulfates (Hyposulfits)* überzeugt man sich, indem man die gepulverte Schwefelleber in der Kälte durch wiederholtes Ausziehen mit wenig Weingeist möglichst von 0,830 sp. G. von Schwefelkalium befreit und den Rückstand den § 220 beschriebenen Reactionen unterwirft, welche für Thiosulfate bezeichnend sind. Digerirt man denselben mit einer sehr verdünnten wässerigen Auflösung von Zinkacetat, so wird die letzte Spur von Schwefelkalium als Schwefelzink beseitigt und das Filtrat enthält Zinkthiosulfat, welches durch Schütteln mit Aether als ölige Schicht abgeschieden werden kann

Kochender Weingeist nimmt aus der mit kaltem Weing erschöpften Schwefelleber erhebliche Mengen von Schwefel nd Kaliumthiosulfat auf; in der Kälte krystallisiren beide he und können durch Wasser getrennt werden.

Reibt man die Schwefelleber mit möglichst fein gepul tem Bleioxyd und kaltem Wasser zusammen, so wird Schw vom Schwefelkalium an das Blei abgegeben, aber das *T sulfat* ebenso wenig zersetzt, als das *Sulfat*. Man kann d diese beiden im Filtrat auffinden.

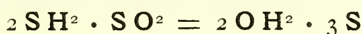
Die weingeistige und wässerige Lösung des Schwefelkali gibt mit Sublimatlösung leichte, rein gelbe, mit Bleizucker Bleiessig rothgelbe, mit Kupfervitriol und Wismutsalzen br Flocken, entweder Hydrate oder höhere Schwefelungsst welche allmählich dichter werden und in die schwarzen Sul der genannten Metalle übergehen.

§ 245.

Prüfung. Die Schwefelleber darf nicht feucht sein muss, von einem geringen Rückstande abgesehen, mit dem d pelten Gewichte Wasser eine gelbe, stark alkalische, bit Flüssigkeit liefern. In Weingeist lösen sich die hier in Frage k menden Sauerstoffsalze und Chlorüre des Kaliums und Natriums n oder nur sehr spärlich auf, wohl aber die Sulfurete, wel mit warmem Weingeist grünliche, beim Erkalten gelbe, eb falls alkalische Flüssigkeiten liefern. Die Vergleichung des Weingeist unlöslichen Rückstandes kann daher bei der Prüf verschiedener Schwefellebersorten einigermassen als Anha punct dienen, obwohl die weingeistigen Filtrate auch Schw und Thiosulfat enthalten. Der Auflösung von 2 Th. ei guten Präparates in 5 Wasser lassen sich z. B. 3 Th. We geist von $0{,}_{830}$ sp. G. ohne Trübung zumischen, weiterer We geistzusatz veranlasst eine Trennunng der Flüssigkeit in e untere, hauptsächlich Schwefelkaliumhydrate und Thiosulfat Alcohol enthaltende und eine daran sehr arme aufschwimmen wässerige Schicht. Bei ansehnlichem Gehalte an Sauerst salzen erfolgt diese Scheidung unter Trübung, indem Carbo und Sulfat nebst Schwefel und Thiosulfat gefällt werden. U das Gewicht derselben zu bestimmen, ist es besser, das trocke gepulverte Präparat sogleich mit Weingeist auszukochen. A dem Filtrate fällt in Schwefelkohlenstoff nicht löslicher, f weisser Schwefel meist reichlich heraus und krystallisirt a

h monoklinisch. Auch auf Zusatz von Wasser trübt sich üssigkeit sehr stark und lässt dann amorphen Schwefel

in genaueres Mass für die Beurtheilung der Schwefel- gibt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, welchen liefern vermag, worauf es bei den meisten Verwendungen en ankommt. Die Menge des Schwefelwasserstoffes wird ingt durch den Gehalt an Thiosulfat, indem bei gleich- Entwickelung von Schwefeligsäure-Anhydrid nach Glei- (k) ein Theil des nach (h) und (i) auftretenden Schwefel- stoffes zersetzt wird:



$$2\,SH^2 \cdot SO^2 = 2\,OH^2 \cdot 3\,S$$

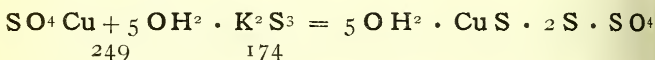
welchem Umfange dieses bei einem gegebenen Prä- der Fall sein wird, kommt insofern in Betracht, als der schliesslich in der Praxis auftretende Schwefel- stoff von Bedeutung ist. Die Bestimmung desselben lässt verschiedener Weise ausführen. Man ermittelt z. B. nge Silbernitrat, welche zur Ausfällung des Schwefel- stoffes aus einer sorgfältig gewählten Durchschnittsprobe rlich ist und leitet das aus 1 g Schwefelleber durch ver- Schwefelsäure auszutreibende Gas in eine Silberlösung hr als hinreichendem Gehalte. In der vom Schwefel- abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Silber durch oder Wägung, erfährt durch Subtraction desselben r zur Analyse genommenen Menge desselben das in ibergegangene Silber und berechnet daraus den Schwefel- stoff.

enn man Zinksulfat mit Ammoniak im Ueberschuss ver- o erhält man eine klare Lösung, welche aus Schwefel- den Schwefel als Schwefelzink fällt. Wird hierzu eine lösung von bestimmtem Gehalte genommen, so lässt sich zur Ausfällung erforderlichen Menge der erstern die des in der Schwefelleber zersetzten Sulfids ableiten. n Zeitpunct zu erkennen, in welchem alles Schwefel- zerlegt ist, benutzt man eine durch Mischung von über- er Natronlauge und Bleizucker erhaltene alkalische Blei- Lässt man auf Löschpapier einen Tropfen derselben em Tropfen der Flüssigkeit zusammenfliessen, welche tersucht, so entsteht an der Berührungsstelle ein schwar- eifen, so lange noch Schwefelkalium vorhanden ist.

ähnlicher Weise wird auch wohl Kupfervitriol benutzt, ich erfahrungsmässig gezeigt hat, dass gute Schwefel- it gleich viel desselben zusammengerieben ein farbloses iefert. Trägt man den unvermeidlichen Veränderungen

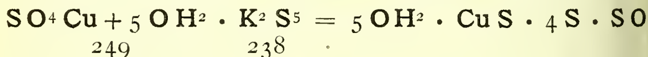
Rechnung, welche selbst bei sorgfältiger und nicht allzu lan
dauernder Aufbewahrung die Schwefelleber erleidet, so k
sie als genügend betrachtet werden, wenn 10 Theile dersel
mit 9 Th. Kupfervitriol und 100 Wasser ein farbloses Fil
liefern, sofern es sich um das reine Präparat handelt; 10
gewöhnlicher Schwefelleber hingegen entfärben durchschnitt
etwa 8 Th. Vitriol. Dieser Probe muss der Nachweis vor
gehen, dass die Schwefelleber nicht ungebührliche Men
Carbonat enthält. Auch Aetzkali und Kaliumthiosulfat wür
bei der Kupferprobe zu Täuschungen führen; letzteres wü
Kupferoxydulsalz (Cuprosalz) ausfällen.

Kupfervitriol und Schwefelkalium zersetzen sich nach
genden Verhältnissen:



$$SO^4Cu + 5\,OH^2 \cdot K^2S^3 = 5\,OH^2 \cdot CuS \cdot 2\,S \cdot SO^4$$
$$\quad 249 \qquad\qquad 174$$

Wenn also 249 Th. Kupfervitriol ebensoviel Schwefelle
erfordern, so muss sie neben 174 Th. K^2S^3 noch 75 Th.
derer Körper enthalten, welche nicht auf den Vitriol wirk
wie z. B. Kaliumsulfat. Derartige Beimengungen vermind
also die Menge des Kupfersulfates, welche durch ein gegebe
Gewicht Schwefelleber zersetzt wird. Ebenso das Thiosu
und das Pentasulfuret, wie folgende Gleichung lehrt:



$$SO^4Cu + 5\,OH^2 \cdot K^2S^5 = 5\,OH^2 \cdot CuS \cdot 4\,S \cdot SO$$
$$\quad 249 \qquad\qquad 238$$

Aetzkali und Kaliumcarbonat wirken im entgegengeset
Sinne. Die Kupfervitriolprobe kann daher nicht sichere Schlü
in Betreff der eigentlichen Zusammensetzung der Schwefelle
sondern nur eine vorläufige Orientirung gewähren.

Den Gehalt an *kohlensaurem Kalium* ermittelt man, ind
man den in Alcohol unlöslichen Antheil der Schwefelleber
kohlensäurefreier Kalkmilch kocht und dem Absatze du
Waschen mit Wasser das Calciumthiosulfat entzieht. Der Rü
stand wird getrocknet, gewogen und zur Bestimmung
Kohlensäure verwendet, woraus sich das Kaliumcarbonat
rechnen lässt. Auch kann man sich darauf stützen, dass
Kaliumthiosulfat (und Sulfit) mit Weinstein und Wasser
sammengebracht in der Kälte oder bei 50° keine schwefe
Säure ausgibt; aus dem Kaliumcarbonat hingegen wird
Kohlensäure in Freiheit gesetzt und kann gemessen oder
wogen werden. *Schwefelsaures Kalium*, welches man bei
oben p. 672 erwähnten Behandlung der Schwefelleber n
thioschwefelsaurem (unterschwefeligsaurem) Kalium im Fil

, bestimmt man nach der Beseitigung dieses letztern Salzes; be wird leicht in der § 220 ersichtlichen Weise durch ure in schwefelige Säure und Schwefel zerlegt, worauf chwefelsäure an Baryum gebunden werden kann.

uf *Arsen* muss besonders mit Rücksicht auf den aller- sehr seltenen Fall innerlicher Anwendung der Schwefel- geprüft werden. Man zersetzt dieselbe mit verdünnter chlor- Salpetersäure, trocknet ein, glüht gelinde, verjagt die tersäure durch concentrirte Schwefelsäure und erwärmt, tztere verdampfen zu lassen. Nach dem Erkalten befeuchtet den Rückstand mit Ammoniak, trocknet ihn im Wasser- völlig aus und kann ihn nun in jeder Weise auf Arsen uchen.

ie Vereinigung des Schwefels mit Natrium erfolgt schwie- und erst bei höherer Temperatur; Natriumcarbonat und efel verlangen mindestens eine Hitze von 270°. Am leich- scheint das Sulfid $Na^2 S^4$ zu entstehen, welches noch er zerfliesst, als das entsprechende Schwefelkalium. althergebrachte Bevorzugung des letztern von Seite harmacopöen beruht daher auf guten Gründen. In der efelleber ist zwar nicht die absolute Abwesenheit von Na- zu verlangen, wohl aber doch zu ermitteln, ob nicht ere Mengen von *Schwefelnatrium* beigemengt sind. Darüber man Aufschluss, wenn man die Waare mit Weinsäure zt, den Schwefelwasserstoff wegkocht und mit dem Filtrat rt, wie bei Pottasche § 252 angegeben. Einige wenige nte Schwefelnatrium können die Brauchbarkeit des Schwe- ums nicht beeinträchtigen. Dasselbe würde auch wohl *chwefelbaryum* und *Schwefelcalcium* gelten, welche aber in den officinellen Präparaten unstatthaft sind.

eschichte. PLINIUS war schon mit der Schwefelleber be- ; GEBER löste Schwefel in Aetzlauge auf, um Schwefel- darzustellen, und ALBERT DER GROSSE schmolz Schwefel ottasche zusammen. Die Bezeichnung Schwefelleber rührt ASILIUS VALENTINUS her, wofür im XVIII. Jahrhundert der Ausdruck Schwefelseife gebraucht wurde. GAY- C (1817) und BERZELIUS (1821) zeigten, dass der efel mit den Metallen auch sauerstofffreie Verbindungen t.

§ 246. KALIUMSULFAT. — KALIUM SULFURICUM.

Vorkommen. Kaliumsulfat trifft man in der Natur als v- canisches Product, als Bestandtheil von Mineralwasser u Meereswasser, daher auch in den Salzlagerstätten. In Pflanzenwelt findet sich Kaliumsulfat häufig; es ist ein gewö licher Bestandtheil der Asche.

Darstellung. Fabrikmässig durch Zersetzung des z. in Leopoldshall und Stassfurt vorkommenden Chlorkaliu (Silvins) vermittelst Schwefelsäure:



$$2\,KCl \cdot SO^4H^2 = 2\,HCl \cdot SO^4K^2$$

Die Zerlegung wird in gusseisernen Schalen und Flamm öfen, Sulfatöfen, in derselben Art ausgeführt, wie die U wandlung des Kochsalzes in Sulfat zum Zwecke der So fabrication.

In Stassfurt hat man auch Kieserit $SO^4Mg + OH^2$ Chlorkalium zersetzt und versucht, Kaliumsulfat aus dem Kai $SO^4Mg + KCl + 3\,OH^2$ abzuscheiden, die Ergebnisse doch nicht lohnend gefunden.

Zusammensetzung.

S	32		
4 O	64	oder SO^3	80
2 K	78	K^2O	94
SO^4K^2	174		174

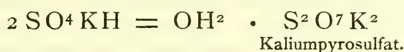
Eigenschaften. Kaliumsulfat krystallisirt in harten, me nicht sehr ansehnlichen sechsseitigen Pyramiden des rho bischen Systems; spec. Gew. bei 16° = $2{,}645$. Beim Erhitz zerspringt das Salz unter Knistern, schmilzt in der Weissglü hitze, nicht über der einfachen Gaslampe, und erstarrt be Erkalten krystallinisch. Es zeigt alsdann alkalische Reactio Platintiegel werden durch das Salz unter Bildung von Plat oxydkali schon vor der Schmelztemperatur angegriffen. A offener Schale kann das Kaliumsulfat in geringer Menge ve flüchtigt werden; es erfordert zur Verdampfung z. B. an ein Platinöse eine weit höhere Temperatur als das Carbonat u die Haloïdsalze des Kaliums.

In Wasser löst sich das Sulfat unter sehr geringer Kält erzeugung; es bedarf davon 12 Th. bei 0°, $9{,}4$ bei 17°, 4 b 95°. Die Auflösung ist neutral und schmeckt salzig, schwa bitterlich.

Alcohol ist das Salz nicht löslich, in Weingeist nur im tnisse des Wassergehaltes; auch von Glycerin wird es eichlich aufgenommen.

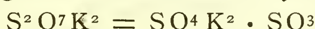
urch Auflösung des neutralen Kaliumsulfates in heisser felsäure in den geeigneten Verhältnissen lassen sich die len krystallisirbaren Sulfate erhalten: SO^4KH, $(SO^4)^2K^3H$, KH^3, $(SO^4)^3K^4H^2$. Das erste, das Monokaliumsulfat rimäre Sulfat, auch saures Sulfat genannt, löst sich bei 2 Th. Wasser zu einer sehr sauren Flüssigkeit, zerfällt mit viel Wasser in das neutrale Salz und freie Säure.

i 200° schmilzt das primäre Sulfat unverändert; bei 400° : es Wasser und liefert beim Erkalten Pyrosulfat, das is wenig warmem Wasser in kleinen Krystallen erhalten velche in mehr Wasser wieder zu primärem Salze werden:



$$2\,SO^4KH = OH^2 \cdot \underset{\text{Kaliumpyrosulfat.}}{S^2O^7K^2}$$

tzteres Salz leitet sich von der bei Gelegenheit der nden Schwefelsäure erwähnten Pyroschwefelsäure ab; Glühhitze gibt es Schwefelsäureanhydrid aus:



$$S^2O^7K^2 = SO^4K^2 \cdot SO^3$$

rüfung. Das neutrale Kaliumsulfat ist viel weniger lös- die meisten andern Alkalisalze und krystallisirt so gut, leicht rein und neutral zu erhalten ist. Seine Auf- muss sich frei von Schwermetallen, Chlor und Salpeter- rweisen und darf durch Ammoniumcarbonat und Ammo- osphat nicht getrübt werden. Im bedeckten Tiegel erhitzt keinen Gewichtsverlust erleiden; durch mehrmals wieder- Glühen mit seinem achtfachen Gewichte Salmiak wird das sulfat in Chlorid umgewandelt. Führt man diese Umsetzung bis das Gewicht des Chlorkaliums sich nicht mehr ändert, so statt 87 Th. Sulfat $74_{,5}$ Th. Chlorid, also nur noch zurück.

if Natriumsalze mag das Kaliumsulfat in derselben Art werden wie § 252 erwähnt, indem man das Sulfat zuerst Salmiak (p. 568) in Chlorür überführt; auch Abwesenheit nmoniumsalzen ist zu erweisen.

schichte. In den Schriften des seiner Lebensstellung icht näher bekannten niederländischen Alchemisten ISAAC NDUS findet sich zu Ende des XIV. Jahrhunderts die An- zur Gewinnung dieses Salzes aus den Rückständen von

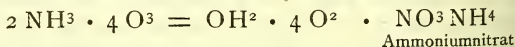
der Destillation des Scheidewassers durch Erhitzung von S peter und Eisenvitriol. Das Kaliumsulfat wurde dann v PARACELSUS zu Heilzwecken angewandt und hiess Specific purgans Paracelsi. Man stellte es durch Erhitzen des Eis vitriols mit Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) dar oder sätti letzteres gradezu mit Schwefelsäure und nannte es daher a *Tartarus vitriolatus*, Dass man es auch erhalte, wenn Schw auf schmelzenden Salpeter gestreut wird, zeigte GLASER 16 und Glauber's Nitrum vitriolatum, durch Zerlegung des S peters mit Vitriolöl gewonnen, wurde ebenfalls bald als Kaliu sulfat erkannt.

Man war daher mit der Zusammensetzung dieses Salzes v hältnissmässig früh bekannt, nämlich schon zu Anfang des XV Jahrhunderts, wo die Bezeichnung Salz auf sehr verschiedenarti heute durchaus nicht mehr als Salze geltende Substanzen, Anw dung fand. Indem man im Kaliumsulfat die Natur der Ba und der Säure richtig erkannt hatte, brachte man dieses n damaliger Anschauung aus der Vereinigung zweier „Sal hervorgehende Salz als *Arcanum duplicatum*, Panacea du cata, *Sal duplicatum*, in Gegensatz zu andern, damals n nicht zerlegten, also „einfachen" Salzen.

ROUELLE fand 1754 das Monokaliumsulfat auf und unt schied schon ganz richtig saure, neutrale und basische Sal

§ 247. SALPETER. — KALIUM NITRICUM.

Bildung. Wenn stickstoffhaltige organische Subst zen bei Gegenwart von Kaliumverbindungen, besonders C bonat und Silicat, oder auch anderer basischer Körper un entsprechendem Zutritte von Wasser und Luft verwesen, entsteht Salpeter. In den meisten Fällen scheint auch Amr niak aufzutreten; dasselbe wird durch Ozon in Nitrit und Nit übergeführt, vielleicht in folgender Art:



$$2\,NH^3 \cdot 4\,O^3 = OH^2 \cdot 4\,O^2 \cdot \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NO^3NH^4}$$

Ammoniumnitrat setzt sich mit Kaliumsalzen leicht um liefert Kaliumnitrat.

Unter übrigens gleichen Umständen geht dieser Process heissen Gegenden lebhafter vor sich und kann auch belie in sogenannten Salpeterplantagen eingeleitet und unterhal werden. In der Natur finden sich die zur Salpeterbildung forderlichen Bedingungen in der obern Bodenkruste, so d

itrat durch Wasser leicht capillarisch an die Oberfläche t wird und dort um so mehr auswittert, je lebhafter die Verng vor sich geht. Aus derartigen Gründen gehören die reichten Salpeterlager warmen und regenarmen Gegenden an, B. Spanien, Ungarn, Aegypten, Ceylon, der Umgebung atna in Bengalen, Ecuador.

ı den Säften zahlreicher Pflanzen ist Kaliumnitrat ent- z. B. in Amarantaceen, in Borrago, in Tabak, Datura onium.

)arstellung. Die grössten Mengen Kaliumsalpeter werırch Umsetzung des Chlorkaliums mit Natriumnitrat gen. Chlorkalium liefern die Salzwerke von Stassfurt und aluscz (südöstlich von Lemberg in Galizien) in genügenenge und Reinheit, d. h. von mindestens 80 pC. Das mnitrat (s. d.) nimmt man in Form roher Waare von . Die beiden Salze werden im Verhältnisse der Moleewichte des darin enthaltenen Chlorkaliums ($= 74{,}_5$) und mnitrates ($= 85$) mit wenig heissem Wasser gekocht, so ich Chlornatrium ausscheidet und Kaliumnitrat beim Er- und Umrühren der abgegossenen Salzlauge in kleinen Kry- anschiesst. Dieselben werden durch Waschen von Chlorna-)efreit und ebenso wird der Salpeter dem bei der Umsetzung :h „ausgesoggten“ Kochsalze entzogen. Die bei diesen en zurückbleibenden salpeterhaltigen Flüssigkeiten ge- im Verlaufe der Fabrication immer wieder zu ent- ender Verwerthung.

ehr bedeutende Mengen Kaliumsalpeter liefert Ostindien, :h in manchen Gegenden die Bedingungen zur Salpeter-; in hohem Grade verwirklicht finden, namentlich, wo die ;keit der Bevölkerung und die Zahl der Hausthiere am en steigt. Die Excremente derselben geben die Haupt- des Ammoniaks ab, welches sich zu Nitrat oxydirt und lpetersäure an andere im Boden vorhandene Basen, näme Oxyde des Calciums, Magnesiums, Kaliums überträgt. lpeterhaltige Erde wird ausgelaugt und bei genügendem e an Kaliumnitrat dieses durch Verdunstung der Lauge Luft zum Theil sofort in roher Form gewonnen. Die n Nitrate werden durch Zusatz von Pottasche oder auch ısulfat in Kaliumnitrat übergeführt, die Auflösung durch :hen concentrirt, wobei Chorkalium und Chlornatrium sich iden. Chlorkalium bedarf bei 100° über $1^3/_4$ seines Ge- Wasser zur Auflösung, Chlornatrium mehr als das $2^1/_2$- während 10 Th. Kaliumnitrat sich schon in 4 Th. Wasn 100° auflösen. Umgekehrt kann man aus abgekühlten

Laugen den Salpeter auskrystallisiren lassen und die Chlorü in Lösung behalten; bei 0° z. B. sind folgende Wassermeng nöthig zur Auflösung von 1 Th. Salz: Kaliumsalpeter 7¹ Chlorkalium $3^1/_2$, Chlornatrium $2^4/_5$.

Den in der einen oder andern Weise krystallisirten S peter kann man durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, s genanntes Decken, noch mehr von Chlorüren befreien und dur wiederholtes Umkrystallisiren vollends reinigen. Die letzt Spuren von Chlorüren können durch die bei Natriumnitrat a gegebene Behandlung mit Salpetersäure entfernt werden. C ganische Verunreinigungen sind durch Zusatz von Leim od Eiweiss während des Einkochens der Salzlösung zu beseitig

In einzelnen Gegenden Europas und nur in geringem U fange werden heute noch Viehställe, z. B. auf den Alpen od die „Kehrplätze" bei Debreczin in Ungarn zur Gewinnung v Salpeter benutzt, indem man die dazu erforderlichen Bedingu gen erfüllt oder doch vervollständigt. Die Umwandlung d Natriumnitrates ist heutzutage lohnender.

Zusammensetzung.	N	14				
	3 O	48	oder	N^2O^5	108	53
	K	39		K^2O	94	46
	NO^3K	101		2 **NO^3K**	202	100

Eigenschaften. Der Salpeter tritt in grossen sechsseitig Säulen des rhombischen Systems auf, deren specifisches G wicht nahezu = 2; er ist jedoch dimorph und kann auch, weni stens bei kleineren Mengen, in Rhomboëdern des hexagonal Systems erhalten werden, z. B. durch Vermischung einer g sättigten wässerigen Aufloung mit Weingeist oder langsar Verdunstung einzelner Tropfen der wässerigen Auflösung.

Zur Auflösung sind erforderlich 3,8 Th. Wasser bei 15 aber schon bei 56° genügt das gleiche Gewicht und bei 11 bilden 32 Th. Salpeter und 10 Th. Wasser eine klare Lösun 16 Th. Salpeter geben mit 100 Wasser von 23° eine Lösur von 12°, welche bei ungefähr — 3° schon gefriert, daher Sa peter zu Kältemischungen weniger dienlich ist.

Die Auflösungen schmecken scharf, bitterlich und kühlen Lakmuspapier wird von ihnen nicht verändert.

In Weingeist ist der Salpeter sehr wenig löslich.

Im Glasröhrchen über der einfachen Weingeistlampe schmil der Salpeter gegen 340° ohne Zersetzung und erstarrt bei Erkalten zu einer deutlich strahligen, wenig durchsichtigen, nicl oder kaum alkalischen Masse. Wenn fremde Salze in einige Menge beigemischt sind, so sieht die Schmelze wesentlich ve

len aus, worauf sich eine oberflächliche Prüfung des Sal- ; gründen lässt. In offener Schale, bei nur etwas höhe- emperatur geschmolzen, zeigt sich der Salpeter alkalisch; rliert in der Glühhitze Sauerstoff und Stickstoff, indem er it NO^2K, Kaliumoxyd K^2O und Hyperoxyd KO^2 über- doch bleibt auch bei ziemlich anhaltendem Glühen immer etwas Nitrat übrig. Der schmelzende Salpeter greift mit ıhme des Goldes und des Silbers das Material aller Ge- stark an. Mit dem sechsfachen Gewichte Infusorienerde :lguhr) oder mit fein zertheiltem Kupfer oder Eisen ge- erleidet der Salpeter einen seinem Gehalte an N^2O^5 ent- ıenden Verlust.

Beim Glühen mit Salmiak geht der Salpeter in Chlorkalium durch wiederholtes Abdampfen mit Oxalsäurelösung in t. Gemenge von Salpeter mit organischen und anorga- n, leicht oxydirbaren Körpern verpuffen in der Glühhitze, . B. das Schiesspulver, welches in einer guten Sorte aus ılpeter, 13 Kohle, 12 Schwefel besteht. Die Wirkung des rs beruht wesentlich auf der Bildung von Kohlensäure und ntwickelung von Stickstoff:



$$2\,NO^3K \cdot 3\,C \cdot S = K^2S \cdot 3\,CO^2 \cdot 2\,N$$

Prüfung. Die bei 15° gesättigte Auflösung des zu phar- ıtischen Zwecken bestimmten Salpeters muss neutral sein .arf durch Baryumsalze und Silbernitrat nur schwach ge- werden. Der Gehalt an Salpetersäure kann in einfach- Weise durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den alz beim Schmelzen mit Kaliumdichromat erleidet, wie bei rüfung des Kaliumcarbonats § 252 erwähnt. Durch Ueber- ıg des Salpeters in Oxalat, wie oben angegeben, Glühen)xalates und alkalimetrische Bestimmung des so entstan- Carbonates wird der Gehalt der Waare an Kalium fest- lt. Es versteht sich, dass zuvor die Abwesenheit des ıms erwiesen sein muss.

Um das Kaliumnitrat auf Natriumnitrat zu prüfen, kocht man epulverten Salpeter mehrmals mit Weingeist von ungefähr p. G. aus, welcher bei 17° über $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Na- ıitrat, aber kaum $^1/_{100}$ Kaliumnitrat aufzunehmen vermag. ler weingeistigen Lösung fällt man das Kalium mit Wein- und verfährt weiter, wie bei Pottasche § 252 auseinander- t ist.

Geschichte. Nitrum hiess bei den Römern die Soda; Sal e oder Sal petrosum, Sal nitri bezeichnete seit dem VIII.

Jahrhundert den Salpeter und vom XVI. Jahrhundert an b- gerte sich dafür der Name Nitrum ein. Doch äussert n VINCENTIUS BELLOVACENSIS: „Sicut ergo *acetum in ni ebullit*, sic perversa mens deterior succenditur correctione.

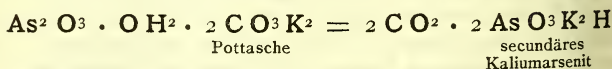
Die Ableitung des Namens Sal *petrae* ist nicht festgest Im XIV. Jahrhundert kam Salpeter aus Italien nach dem N- den, z. B. nach Brügge, und in demselben Zeitraum beg auch die Anwendung des Schiesspulvers im Kriege. 1419 g es Salpetersiedereien in der Gegend von Magdeburg.

In der Pharmacie war es gebräuchlich, den Salpeter Kohlenfeuer (prunae, glühende Kohlen) zu schmelzen, ind man dieses Präparat als Lapis vel *Sal prunellae* in Zeltch- form ausgegossen für „veredelt" ansah. 1550 wurde in R Salpeter zu Kältemischungen für Wein gebraucht. BOYLE kannte 1667 das Alkali im Salpeter und stellte Salpeter dir dar. 1717 fand LOUIS LÉMERY den Salpeter im Pflanz- reiche auf.

§ 248. KALIUMARSENIT. — LIQUOR KALII ARSENOSI

Arsenigsäure-Anhydrid löst sich in alkalischen Flüssigkei zu Arsenigsäuresalz. Eine solche Auflösung wurde 1786 v THOMAS FOWLER in London als Mittel gegen Fieber und Ko schmerzen („Agues, remitting fevers and periodic headach eingeführt. Er kochte 64 Gran = 4,147 g Arsenigsäure-Anhyd mit ebensoviel Pottasche (Salis alkalini fixi vegetabilis pur cati) und einem halben Pfunde oder 6 Unzen = 186,6 g Wass aromatisirte die erkaltete Lösung mit einer halben Unze nach dem englischen Gebrauche durch Sandelholz roth gefärbt Spiritus Lavandulae compositus und ergänzte schliesslich Mischung durch Wasserzusatz auf 15½ Unzen = 482,10 g, dass also 1 Th. Arsenigsäure-Anhydrid in 116 Th. des P parates enthalten war.

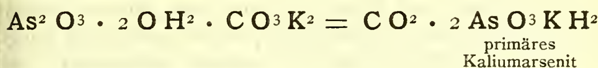
Nach der Zersetzungsgleichung:



$$As^2O^3 \cdot OH^2 \cdot 2\,CO^3K^2 = 2\,CO^2 \cdot 2\,AsO^3K^2H$$

sind 198 Th. Arsenigsäure-Anhydrid mit 276 Th. Kaliumcarbor zusammenzubringen; Pharmacopoea Germanica schreibt, v muthlich im Hinblicke auf spätere Recepte zur Darstellu der FOWLER'schen *Arseniklösung*, 1 Th. Arsenigsäu Anhydrid und 1 Th. Kaliumcarbonat vor, welche mit wer

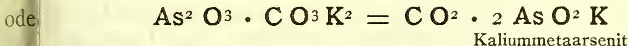
warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten durch mehr Wasser auf 90 Th. gebracht werden. Diese Verhältnisse entsprechen nicht der obigen Gleichung, aber auch nicht der nachstehenden, welche ein primäres Kaliumarsenit oder ein Salz der (p. 544 genannten) Säure $As\,O^2\,H$ (Metaarsenit) voraussetzt:



$$As^2\,O^3 \cdot 2\,O\,H^2 \cdot C\,O^3\,K^2 = C\,O^2 \cdot 2\,As\,O^3\,K\,H^2$$

primäres Kaliumarsenit

oder



$$As^2\,O^3 \cdot C\,O^3\,K^2 = C\,O^2 \cdot 2\,As\,O^2\,K$$

Kaliummetaarsenit

Um die eine oder die andere dieser Reactionen zu ermöglichen, müssten 198 Th. Arsenigsäure-Anhydrid und 138 Th. Kaliumcarbonat genommen werden. Das oben p. 545 erwähnte Salz $As^2\,O^4\,K\,H + O\,H^2$ bildet sich hier nicht. Sei dem wie ihm wolle, so ist es durchaus nothwendig, die Vorschrift der Pharmacopöen genau einzuhalten und namentlich auch die Wägung des Arsenigsäure-Anhydrids in dem zur Auflösung bestimmten Gefässe selbst vorzunehmen, um die richtige Menge desselben unzweifelhaft in das Präparat zu bringen. Von Wichtigkeit ist auch die Reinheit des Anhydrids; ein Gehalt desselben an Schwefelarsen z. B. gibt Veranlassung zur Bildung von Arsensäure, während diese in einer reinen Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid in Kaliumcarbonat nicht leicht eintritt.

Wird derselben ein aromatischer Spiritus zugegeben, so zeigt sich das Präparat bisweilen sehr zum Schimmeln geneigt, was allerdings in der ursprünglichen Form FOWLER's nicht eben in hohem Grade der Fall war. Selbst in der Auflösung des reinen Arsenits bilden sich bei längerer Aufbewahrung Pilze. Die Abwesenheit der Arsensäure muss in diesem Präparate, nachdem seine stark alkalische Reaction durch sorgfältigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beseitigt ist, mit Hülfe der bei Arsenigsäure-Anhydrid (p. 547) erwähnten Reactionen ermittelt werden. Jedenfalls empfiehlt es sich, die FOWLER'sche Lösung nicht lange vorräthig zu halten; statt derselben ein Kaliumsalz der arsenigen Säure einführen zu wollen, wäre unzweckmässig, weil schon aus den obigen Andeutungen hervorgeht, dass es mehrere solcher Verbindungen gibt, welche überdies in krystallisirter Form nicht leicht darzustellen sind.

Die Bestimmung des Arsengehaltes geschieht auf volumetrischem Wege, indem man das Arsenigsäure-Anhydrid vermittelst titrirter Jodlösung oxydirt, wie bei Chlorkalk angeführt ist.

§ 249. MONOKALIUMCARBONAT. — KALIUM BICARBO-NICUM.

Darstellung. Man löst möglichst reines Dikaliumcarbon in 3 Th. Wasser und leitet langsam einen Strom gewaschen Kohlensäure durch die Flüssigkeit, indem man dafür sorgt, da diese der nicht sogleich aufgenommenen Kohlensäure eine mö lichst grosse Oberfläche darbietet. Immerhin erfolgt die Ve bindung unter gewöhnlichen Umständen nur langsam. W rascher geschieht dieses, wenn man die zu sättigende Au lösung des neutralen Carbonates langsam durch eine ho Schicht eines porösen Körpers sickern und in diesen Rau die Kohlensäure eintreten lässt. Geglühte und gewasche Holzkohle, Backstein, Coke in kleinen Stücken, Asbest, Bi stein, können zu diesem Zwecke passend in ein hölzernes od gläsernes Gefäss geschichtet werden, welches so eingericht ist, dass oben durch den Deckel sowohl die Auflösung zug tropft, als auch die Kohlensäure eingeführt werden kann. U ein gleichmässiges Durchrieseln der Flüssigkeit zu erzielen, wi die Oberfläche der porösen Schicht mit einer rundum aufgeb genen Scheibe Filtrirpapier bedeckt, auf welche die Auflösun zuerst gelangt. Die am untern Ende des Apparates vermitte eines Hahnes von Zeit zu Zeit abgelassene Flüssigkeit pri man nach Verdünnung mit 20 Th. Wasser durch Zusatz ein Tropfens Sublimatlösung; gibt sie damit einen im ersten Auge blicke rein weissen Niederschlag, so ist sie gesättigt, sonst mu sie nochmals aufgegossen werden. Durch die Aufnahme de Kohlensäure erwärmt sich der Apparat, was auf den Verla der Sättigung nur günstig einwirkt, so lange man die Temp ratur durch angemessene Zufuhr der Kohlensäure nicht etw über 75° steigen lässt. Bei entsprechender Erwärmung ge nicht nur die Aufnahme der Kohlensäure rascher vor sic sondern es bleibt auch das Monokaliumcarbonat gelöst un verstopft nicht durch Auskrystallisiren die Zwischenräume de porösen Füllmaterials. Zuletzt wird der Apparat mit lauen Wasser ausgelaugt, die ganze Auflösung filtrirt und bei Tem peraturen, welche 60° bis 65° nicht überschreiten dürfen, con centrirt, dann zur Krystallisation hingestellt. Das Trocknen de Krystalle muss bei höchstens 40 bis 50° erfolgen. Die Mutte lauge wird sich in der Regel chlorkaliumhaltig und nicht meh mit Kohlensäure gesättigt zeigen, so dass es sich meisten empfiehlt, sie nicht weiter auf Monokaliumcarbonat zu vera beiten, sondern anderweitig zu verwenden.

ie Darstellung dieses Carbonates, wenigstens in grösse- mfange, kann nur da vortheilhaft betrieben werden, wo nsäure sich nebenbei sehr billig oder ohne Kosten dar-

usammensetzung.

C	12				
3 O	48		CO^3K^2	138	69
K	39	oder:	CO^2	44	31
H	1		OH^2	18	
CO^3KH	100		**2 CO^3KH**	200	100

(A h das Mol.-Gewicht des Calciumcarbonates ist = 100.)

igenschaften. Die oft sehr ansehnlichen, wohl ausgebil- Säulen, dem monoklinischen System angehörig, von $2{,}_{153}$ ew., verändern sich an der Luft und über Schwefelsäure Sie erfordern zur Auflösung $4{,}_5$ Th. Wasser bei 0°, . bei 15°, $1{,}_9$ Th. bei 50°. Von da ab beginnt die Lö- sehr merklich Kohlensäure auszugeben und verliert bei anhaltendem Kochen die Hälfte ihres Kohlensäuregehaltes. genommen tritt aber schon bei 0° ein Zerfall des Salzes, ngs nur in geringem Grade, ein, wenn es mit Wasser nengebracht wird, so dass sich an den aus der Lösung menen Krystallen beim Trocknen unvermeidlich eine ober- che Schicht von Dikaliumcarbonat bildet, welche aller- sehr beschränkt bleiben kann. Um jedoch das Mono- carbonat völlig frei von neutralem Salze zu erhalten, muss ie Krystalle in einer Kohlensäure-Atmosphäre trocknen. 00° an, doch erst bei 190 bis 200° etwas rascher, ver- sie Kohlensäure und Wasser im Gesammtbetrage von und hinterlassen das neutrale, secundäre Salz.

ie Auflösung des Monokaliumcarbonates schmeckt milde ch und salzig. In Weingeist ist es nicht löslich oder doch nigermassen bei beträchtlichem Wassergehalte.

§ 250.

rüfung. Da sich dieses Salz durch Krystallisationsfähig- ehr auszeichnet, so ist vor allem zu verlangen, dass es ehnlichen, klaren, an der Luft durchaus nicht feucht wer- n Krystallen geboten werde.

ernere Anhaltspuncte gewährt der Glührückstand, welcher llkommen richtiger Beschaffenheit des Präparates 69 pC

betragen müsste. Der Rückstand, bei dessen Wägung Wass anziehung zu vermeiden ist, muss die Eigenschaften des kaliumcarbonates § 253 zeigen.

Man glüht 100 Th. des Präparates, wiegt den Rücksta löst ihn in Wasser und neutralisirt die Auflösung mit Norn Oxalsäurelösung, enthaltend 63 Th. Säure im Liter. Anders bestimmt man in der unten anzugebenden Weise den Koh säuregehalt der Waare.

Die am leichtesten vorkommenden Beimengungen des Mo kaliumcarbonates sind die beiden Natriumcarbonate und a wohl Dikaliumcarbonat, welches in Form des krystallisir nicht eigentlich zerfliesslichen Salzes $2\,CO^3K^2 + 3\,OH^2$ be mischt sein kann. Wasserfreies Dikaliumcarbonat ist so fliesslich, dass es kaum in Monokaliumcarbonat von richtig Aussehen vorkommen wird.

Die Vergleichung der Zahlen, welche die eben genann Salze bei den einfachsten analytischen Prüfungen lief zeigt, dass in denselben die besten Anhaltspunkte der Un suchung liegen. Werden jeweilen 100 Th. der Salze ab wogen und weiter nach obigen Andeutungen verfahren, so gibt sich folgende Zusammenstellung:

100 Theile der folgenden Salze

	liefern *Glührückstand*	erleiden *Glühverlust*	geben *Kohlensäure*	Rückst beda *Oxalsä*
a) CO^3KH Monokaliumcarbonat . . .	69	31	44	63
b) CO^3K^2 Dikaliumcarbonat	100	—	31,8	91,
c) $2\,CO^3K^2 + 3\,OH^2$ krystallisirtes Dikaliumcarbonat .	83,6	16,4	26,7	76,
d) CO^3NaH Mononatriumcarbonat . .	63,1	36,9	52,4	75
e) $CO^3Na^2 + 10\,OH^2$ Soda	37	63	15,4	44

Zusatz des Salzes c zu a würde sofort den Glührückst vermehren und die Kohlensäure vermindern; in beiden Ri tungen würde das Gegentheil bewirkt durch eine Beimeng von Salz d. Hiernach ist einleuchtend, dass der genau Prüfung die Untersuchung auf Natriumcarbonate vorausge muss; sie kann in der § 252 erwähnten Weise geschehen. trächtlichere Mengen des Mononatriumcarbonates, welches 17° kaum weniger als das zwölffache Gewicht Wasser zur A

lösung erheischt, würden übrigens gerade an dieser Eigenschaft kenntlich sein.

Die obigen Zahlen bei a beziehen sich auf reines Monokaliumcarbonat. Die Kohlensäure ist bestrebt, sich von diesem Salze wieder abzulösen, so dass es in Wirklichkeit, strenge genommen, eine Waare genau von der Zusammensetzung CO^3KH nicht gibt. Diesem Umstande muss bei der Beurtheilung derselben Rechnung getragen werden. Ein Salz, das frei von Natrium befunden worden ist und dessen Analyse Zahlen ergibt, welche von den oben bei a angeführten nicht beträchtlich abweichen, kann nicht beanstandet werden. Dafür, dass die analytischen Ergebnisse sich nicht allzu weit von [illegible] entfernen, liegt schon eine Gewähr in der Forderung gut krystallisirter Waare.

Ein Gemenge von 98 Theilen des Salzes a und 2 Th. des Carbonates b würde 69,6 pC Glührückstand und 43,75 pC Kohlensäure geben und 63,56 pC Oxalsäure zur Neutralisation bedürfen; diese Zahlen lassen sich durch einfache Versuche ermitteln und werden in Wirklichkeit öfter gefunden, als die theoretischen. Der Verwendung eines Monokaliumcarbonates, welches so weit verändert ist, dass 2 pC Salz b oder c darin entstanden sind (oder zugesetzt worden waren), kann practisch kein Bedenken entgegenstehen.

Stärkere Zusätze würden sich alsbald auf demselben Wege zu erkennen geben.

Die Gegenwart und Quantität von neutralem Kaliumcarbonat oder dem entsprechenden Natriumsalze in dem Monokaliumcarbonat lässt sich auch in folgender Art bestimmen. Man titrirt in einer Probe den Gehalt an Alkali, wiegt eine genau gleiche zweite Portion ab, löst sie in Wasser und fügt so viel kohlensäurefreie Kalilauge zu als erforderlich wäre, um die bei dem ersten Versuche verbrauchte Menge Säure zu neutralisiren. Diese Lauge tritt mit dem Monocarbonat zu Dikaliumcarbonat zusammen: $CO^3KH + KOH = OH^2 \cdot CO^3K^2$

Setzt man jetzt genug Chlorbaryum zu, so erhält man ein neutrales Filtrat von aufgelöstem Chlorkalium:

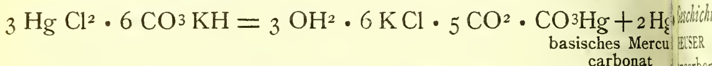


$$CO^3K^2 \cdot BaCl^2 = CO^3Ba \cdot 2\,KCl$$

Enthielt aber die Probe Dikaliumcarbonat, so wird dieses durch Zusatz von Aetzlauge nicht verändert; der genau entsprechende Theil der letztern wird durch die beiden obigen Reactionen nicht berührt. Wenn also schliesslich die abfiltrirte

Flüssigkeit alkalisch befunden wird, so kann dieses nur da rühren, dass neutrales Salz vorhanden war. Die Anzahl nunmehr zur Neutralisation erforderlichen Cubikcentimeter Sä gibt das Mass des in der Waare vorhandenen Dikaliumcar nates oder Dinatriumcarbonates.

Obwohl hiernach die quantitative Untersuchung des Sal am zuverlässigsten und leicht genug ausführbar erscheint, mög auch noch qualitative Reactionen benutzt werden, z. B. Verhalten der Salze a und b zu Sublimatlösung, welche 27, im Liter enthält. Löst man Monokaliumcarbonat (a) in 100 Wasser und lässt in 10 cc der Auflösung 5 Tropfen Sublim lösung fallen, so zeigt sich nach 5 Minuten eine schwa weisse Trübung und erst nach mehreren Stunden ein brau Niederschlag. Anfangs entsteht weisses Oxychlorid, spä basisches braunes Carbonat:



$$3\,HgCl^2 \cdot 6\,CO^3KH = 3\,OH^2 \cdot 6\,KCl \cdot 5\,CO^2 \cdot CO^3Hg + 2\,Hg$$

basisches Mercu carbonat

Wird wasserfreies Dikaliumcarbonat in 100 Th. Was gelöst, so wird unter obigen Umständen beim ersten Trop Sublimat auch eine weisse Trübung erhalten, die aber jed falls schon beim zweiten Tropfen in gelb und dann in braun üb geht. Wenn eine Probe Monokaliumcarbonat sofort oder na einer Viertelstunde unter den erwähnten Umständen einen braur Niederschlag gibt, so ist sie zu verwerfen. Da das Dikaliu carbonat viel leichter löslich ist als das Monokaliumcarbon so kann diese qualitative Prüfung in der Art verschärft werd dass man das zu prüfende Salz mit der Hälfte seines Gewicht kalten Wassers unter leichtem Umrühren kurze Zeit steh lässt, abfiltrirt und die Flüssigkeit auf 50 Th. verdünnt. E hält sie Dikaliumcarbonat, so wird Sublimatlösung darin ein braunen Niederschlag hervorrufen. Es empfiehlt sich sel einen Gegenversuch mit einer Probe von richtiger Beschaffe heit anzustellen. Eine solche kann erhalten werden, wenn m Kohlensäure in die Auflösung des vorräthigen Monokaliu carbonates leitet.

Die Prüfung auf neutrales Carbonat kann auch darauf g stützt werden, dass Baryumcarbonat in der Auflösung d Monokaliumcarbonates der in Freiheit gesetzten Kohlensäu wegen etwas löslich ist, aber durch Dikaliumcarbonat (ne trales Carbonat) gefällt wird. Man löst 1 g des zu prüfend Monokaliumcarbonates zu 200 cc auf und anderseits 1,22 krystallisirtes Baryumchlorid ebenfalls zu 200 cc. Beim Ve

ı gleicher Volumina beider Flüssigkeiten tritt anfangs Trübung ein, wohl aber beginnt die Abscheidung ystallinischem Baryumcarbonat nach einer halben Stunde talt eines feinen Pulvers, das sich kaum wahrnehmbar andungen anlegt. Wenn jedoch die Waare auch nur)ikaliumcarbonat enthält, so fällt sogleich Baryumcar- nieder.

iese Prüfungen sind nur brauchbar bei Abwesenheit von niak und seinen Salzen, so wie von Chlorkalium und atrium, da sich Quecksilberverbindungen, besonders Su- (siehe diesen), zu denselben eigenthümlich verhalten.

; darf auch nicht unterlasen werden, dass Präparat auf re, Sulfate, Nitrate und besonders auf Arsenate zu

eschichte. Monokaliumcarbonat wurde 1757 zuerst von EUSER durch Erwärmung von Pottaschelösung mit Am- ncarbonat, dann 1774 durch BERGMAN erhalten, indem ılensäure in jene Lösung leitete.

§ 25 POTTASCHE. — KALIUM CARBONICUM CRUDUM.

'orkommen. Darstellung. Eine der Hauptquellen zur Ge- ıg der Pottasche sind die nicht an salzhaltigen Boden lenen Landpflanzen. In der lebenden Pflanze ist das Ka- orwiegend als Salz organischer Säuren, auch als Nitrat den und liefert bei der Verbrennung Carbonat. Saftreiche n oder Pflanzentheile pflegen am meisten zu geben, Kräu- hr als Sträucher und Bäume, Blätter und Rinde mehr ; Holz; officinelles Quassiaholz z. B. hinterlässt fünfmal r Asche (die allerdings nicht nur aus Kaliumcarbonat), als die Rinde der Quassia amara, welche gegen 18 pC ooo Th. getrockneten Holzes unserer einheimischen Laub- liefern ungefähr $0{,}45$ bis gegen 4 Th. Kaliumcarbonat, ıtkraut 73, Fumaria officinalis gegen 80. Doch bildet ıliumcarbonat oft nur $^1/_3$ der Asche.

den Meerespflanzen und denjenigen Landpflanzen, welche zhaltigem Grunde leben, ist weit mehr Natrium als Ka- orhanden, wie auch im Wasser des Meeres. Durch atisches Auslaugen der Asche der Meerespflanzen und ılze des Meereswassers lassen sich dennoch ebenfalls

Kalisalze gewinnen und auf Pottasche verarbeiten. Dassel gilt von den ungeheuren Massen der Salze, welche Ve dampfungsrückstände früherer Meeresbedeckung darstellen, wor Chlorüre und Sulfate des Kaliums vorkommen.

Auch das Thierreich, in dessen Organen bald Kalium, ba Natrium vorwiegt, bietet im Schweisse der Schafwolle ein an Kaliumsalzen reichen Rohstoff.

Die Gewinnung von Pottasche aus *Asche* der Bäume finc fast nur noch in der Weise statt, dass die in häuslichen Ve brennungsräumen abfallende Asche ausgelaugt wird. Nur einzelnen Gegenden kann es sich gegenwärtig noch lohne wie ehedem, ganze Bäume der Asche wegen zu verbrenne Die Lauge wird durch ruhiges Stehen geklärt, eingedampft u in eisernen „*Potten*“, jetzt mehr in Flammenöfen, geglüht. nach Herkunft wechselt diese Rohpottasche im Aussehen u Gehalt; am meisten wird die illyrische, auch wohl die a Kasan geschätzt. Durch Wiederauflösen der calcinirten Po asche, nochmalige Klärung der Lauge, Eindampfen und Glüh wird eine reinere Waare, z. B. die americanische *Perlasc* erhalten, besonders, wenn auch die Lauge geklärt und so co centrirt wird, dass Kaliumsulfat und Chlorkalium auskrystallisire

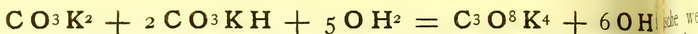
Die bei der Rübenzuckerfabrication in sehr grossen Me gen entstehende *Schlempe* ist eine wichtige Pottaschenque geworden. Nachdem der Zucker möglichst abgeschied ist, enthält die Melasse in reichlicher Menge Salz worunter namentlich auch Kaliumnitrat. Den noch dar vorhandenen Zucker führt man durch Gärung in Alcoh über und destillirt diesen, worauf die zurückbleibende Schlem eingedampft und der Rückstand geglüht wird. Diese Schlemp kohle enthält durchschnittlich ein Drittel Kaliumcarbonat; s wird mit heissem Wasser ausgezogen und die Lauge eine systematischen Eindampfungsverfahren unterworfen. Es gelin durch Einhalten zweckmässiger Concentration und Abkühlur der Reihe nach Kaliumsulfat, Natriumcarbonat und Chlorkaliu zur Abscheidung zu bringen und aus der letzten Mutterlaug eine Pottasche darzustellen, welche ungefähr 83 pC Kaliun carbonat, 7 pC Natriumcarbonat und 7 pC Kaliumsulfat ur Chlorkalium enthält. Wird dieselbe nochmals aufgelöst ur durch stufenweises Eindampfen und Ausschöpfen der auskrysta lisirenden fremden Salze weiter gereinigt, so steigert sich il Gehalt an Kaliumcarbonat bis 90 pC.

Aus *Kaliumsulfat* lässt sich das Carbonat in derselbe Art darstellen, wie die Soda (p. 628). Die bei der Verarbe

ler Schlempekohle nebenbei erhaltenen Gemenge von alium und Kaliumsulfat oder derartige Producte der nsalze von Stassfurt eignen sich gut zu dieser Fabri- Sie entspricht mit geringen Unterschieden dem Soda- se von LEBLANC, so z. B. können durch allzu hohe Tem- bei der grössern Flüchtigkeit der Kaliumverbindungen e entstehen, welche um so mehr vermieden werden müs- ls der Preis der Kaliumsalze weit beträchtlicher ist, als r entsprechenden Natriumverbindungen. Ferner wird die llung des Kaliumcarbonates wesentlich erschwert durch eringere Krystallisationsfähigkeit und grössere Löslich- sogar Zerfliesslichkeit, so dass es unausführbar ist, die einigungen in den Mutterlaugen anzuhäufen, wie bei der Daher kann auch Kaliumhydroxyd (s. dieses) nicht neben- derselben Weise gewonnen werden, wie das Natrium- yd.

e *Wolle der Schafe* ist, von zahlreichen andern Stoffen hen, mit Fett und einer Kaliumseife durchtränkt, welche en durch ein Auslaugungsverfahren entzogen wird, das dem- ähnlich ist, welchem die Rohsoda (s. diese) unterworfen Den Verdampfungsrückstand der Schweisslaugen verkohlt n eisernen Retorten und äschert ihn schliesslich auf enöfen ein. Die Masse enthält dann ungefähr 30 pC carbonat und halb so viel Sulfat, so dass sie sich leicht n und auf einen Gehalt von über 70 pC Kaliumcarbonat ı lässt. Liefert auch die Wolle nicht mehr als etwa ihres Gewichtes an solcher Pottasche, ein Schafflies s 190 g, so ist diese Ausbeute doch sehr lohnend in den, wo viel Wolle gewaschen wird, besonders, wenn der Stickstoff der Schweisslaugen zur Fabrication von gensalz verwerthet wird.

usammensetzung. Eigenschaften. Gehalt und Aussehen ttasche wechseln je nach der Herkunft der Waare sehr Holzasche, welche Mangan enthält, das in der Pflanzen- ı geringer Menge viel verbreitet ist, liefert eine sehr ch blau grünliche oder röthliche Pottasche. Die auf an- Art gewonnenen Sorten pflegen mehr weiss zu sein. der bildet die Pottasche harte, etwas gesinterte Massen ein krümeliges oder staubiges Pulver, sofern die sehr begierige Waare vor dem Zerfliessen geschützt wird. r Aufbewahrung in porösen Steingefässen wittern haar- e, luftbeständige Krystalle $C^3O^8K^4 + 6\,OH^2$ aus, welche auch erhält, wenn Dikaliumcarbonat und Monocarbonat ner Lösung krystallisiren:



$$CO^3K^2 + 2CO^3KH + 5OH^2 = C^3O^8K^4 + 6OH$$

Dieses Salz kann von der p. 556 und 578 erwähnt Pyrokohlensäure $C^3O^8H^4$ abgeleitet werden.

§ 252.

Prüfung. Bei der Pottasche mehr als bei vielen ande Waaren ist es nothwendig, eine Probe herzustellen, welche d Durchschnittsgehalt derselben ergibt. Für den pharmaceutisch Gebrauch muss eine Rohpottasche gefordert werden, die bei Glühen höchstens 18 pC Wasser verliert und einen Rücksta liefert, welcher über 80 pC Kaliumcarbonat enthält, dess Menge wie bei Dikaliumcarbonat § 254 zu bestimmen ist. D Pottasche muss bis auf einen geringen Rückstand in Wass löslich sein und darf nicht erhebliche Mengen von *Natriu carbonat* enthalten. Um hierüber Aufschluss zu erlangen, übe giesst man 10 g Pottasche mit 10 g heissem Wasser, filtri spült mit 5 g Wasser nach und übersättigt die Flüssigkeit mit Essi säure. Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, d Rückstand mit 40 cc Weingeist von $0{,}_{830}$ sp. Gew. erwärm wodurch die Acetate des Kaliums und Natriums, nicht ab Sulfate, Chlorüre, Phosphate, Silicate in Lösung gehen. Z dieser letztern tropft man soviel von einer Lösung von 21 Weinsäure in 20 Th. heissem Wasser, bis selbst nach einig Stunden kein weiterer Niederschlag von Weinstein mehr en steht. Alsdann filtrirt man und wascht den gesammten Niede schlag mit Weingeist aus, bis einige Tropfen des Filtrates nac heftigem Schütteln mit ein wenig Kaliumacetat klar bleibe Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und schwach g glüht; vollständige Einäscherung erfolgt bald, wenn man di verkohlte Masse mit wenig Wasser aufweicht, im Wasserbad wieder trocknet und aufs neue glüht. Nach mehrmaliger Wi derholung dieser Behandlung wird die Salzmasse in Wasse aufgenommen, mit Salzsäure gesättigt und eingedampft. Da so erhaltene Chlornatrium löst man in wenig Wasser, set kohlensaures Ammonium zu, dampft wieder zur Trockne ei so dass beim Erwärmen mit Wasser nunmehr Eisenoxyd, Thon erde, Spuren von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbona zurückbleiben. Das gereinigte Chlornatrium wird zur Trockn gebracht, im bedeckten Platintiegel geglüht und gewogen. Sei Gewicht verhält sich zu dem Gewichte des in der Pottasch vorhandenen Natriumcarbonates, wie die betreffenden Molecular gewichte, nämlich wie $58{,}_5 : 106$. Nicht leicht wird eine roh

che weniger als 5 pC Natriumcarbonat enthalten, bei Probe also wenigstens $0,_{276}$ g Chlornatrium liefern. Wird Zahl beträchtlich überschritten, so ist Verfälschung mit anzunehmen. Soll die Bestimmung des Natriumgehaltes ler Schärfe geschehen, so muss das Chlornatrium im drei- Gewichte Wasser gelöst und durch concentrirte Platinllösung von Kalium befreit werden. Man filtrirt von Niederschlage $PtCl^6K^2$ ab, befreit das Filtrat durch felwasserstoff von Platin, dampft ein, glüht und das Chlornatrium nochmals. Der Fehler, welcher bei assung dieser letztern Operation entsteht, kann nur geein; aus gesättigter Weinsteinlösung, welche man mit dem lten Volum Weingeist von $0,_{830}$ verdünnt, scheidet sich m Tage der Weinstein so vollständig ab, dass Platinl im Filtrate nach einigen Stunden nur noch eine sehr e Krystallisation von Kaliumplatinchlorid liefert.

chliesslich muss man sich überzeugen, dass das aus der che erhaltene Chlornatrium wirklich diese Verbindung Dieser Zweck wird erreicht, wenn man das Chlorn wiederholt mit Salpetersäure von ungefähr $1,_3$ sp. G. ockne abdampft. Zuletzt übergiesst man den Rückstand, nmehr aus Nitrat besteht, mit Wasser, dampft nochmals sserbade zur Trockne ein, löst den Rückstand im dop- Gewichte warmen Wassers und lässt krystallisiren. Bei iiger Uebung sind Krystalle des Natriumnitrates mit aller heit von denen des Kaliumnitrates zu unterscheiden und iicht mit Chlornatrium oder Chlorkalium zu verwechseln. die ersten Krystalle des Natriumnitrates nicht deutlich ausgebildet, so löst man sie nochmals in verdünntem m Weingeist auf und vergleicht damit eine gleiche Menge nitrat, welches man unter denselben Umständen krystallässt, um den Unterschied bestimmt hervortreten zu Man muss sich hierbei erinnern, dass auch Kaliumnitrat mboëdern auftreten kann, aber doch immer vorherrschend n bildet.

urch obiges Verfahren wird das als Carbonat (und Si- n der Pottasche enthaltene Natrium bestimmt. Ob dasusserdem noch in Form anderer Verbindungen vorhan-, kommt in sofern weniger in Betracht, als überhaupt ttaschesorte zu verwerfen ist, welche z. B. grössere von Chlorüren, Sulfaten, Phosphaten, Silicaten des Kader Natriums enthält.

er Nachweis des Natriums in Kaliumcarbonat kann auch ender Art geführt werden. Man kocht die Probe mit

reinem Aetzkalk in der bei Liquor kalii hydrici § 171 ang führten Weise, bis sie caustisch geworden ist. In dem Filtra löst man in der Wärme allmählich soviel Brom auf, dass end lich nach weiterem Zusatz desselben die abgekühlte Flüssigke gelb bleibt. Das Gemenge von Bromür und Bromat wird zu Trockne gebracht und wiederholt mit kleinen Mengen Wei geist von $0{,}830$ sp. G. ausgekocht. Das Bromür und Brom des Kaliums sind nur sehr wenig in Weingeist löslich, so da ganz vorzugsweise die entsprechenden Salze des Natriums vo Weingeist weggeführt werden. Aus dem Filtrate fällt man m Weinsäure das Kalium aus und verfährt weiter wie oben, u schliesslich Natriumnitrat darzustellen.

In der Pottasche, besonders in der aus Wollschwei gewonnenen, kann *Cyankalium*, in der aus Sulfat bereit ten *Schwefelkalium* vorhanden sein. Digerirt man d Auflösung einer solchen Pottasche mit etwas Eisenvitric dem man eine geringe Menge Eisenchlorid zusetzt, s erhält man schwarzes oder schwarzgrünes Schwefeleise wenn Schwefelkalium zugegen war. Fügt man dann Salzsäu bei, so verschwindet das Schwefeleisen und es entsteht e Niederschlag von Berlinerblau, wenn Cyan vorhanden war.

In manchen Pottaschesorten trifft man *Aetzkali;* reibt ma Kaliumcarbonat mit dem doppelen Gewichte Chlorbaryu und heissem Wasser zusammen, so erhält man Baryumcarbon und Chlorkalium, zwei neutrale Salze, so dass das Filtrat nicl alkalisch reagirt: $CO^3K^2 \cdot BaCl^2 = CO^3Ba \cdot 2KCl$. B Gegenwart von Kaliumhydroxyd hingegen entsteht ausserde Baryumhydroxyd, welches ein stark alkalisch reagirendes Fi trat liefert: $2KOH \cdot BaCl^2 = 2KCl \cdot Ba(OH)^2$

Wenn man Pottasche mit dem dreifachen Gewichte kalte Wassers unter Umrühren, nicht Schütteln, auszieht und da Filtrat kocht, so darf sich keine Kohlensäure entwickel Würde die Gegenwart derselben z. B. durch Trübung vo Kalkwasser angezeigt, so müsste sie von beigemengtem *Mon kaliumcarbonat* oder dem entsprechenden Natriumsalze he rühren.

Geschichte. Die Reinigung der Holzasche und die Ge winnung von Kaliumcarbonat durch Glühen des Wei steins war schon im Alterthum bekannt. Im Mittelalter g langte Pottasche, bereitet durch Verbrennen von Bambuhalme unter dem Namen *Spodium* aus Indien nach Europa; erst späte wurde dieser Name auch der Knochenasche beigelegt. Lang

ielt man die Asche verschiedener Pflanzen in den Apothe-orräthig, wie z. B. Sal Absinthii und glaubte sie wesent-erschieden zusammengesetzt, was 1676 schon von KUNCKEL ten wurde. BOHN unterschied 1696 bestimmt das von flanzen gelieferte Laugensalz (Kaliumcarbonat) von der und stellte krystallisirtes Kaliumcarbonat, ohne Zweifel alz $(CO^3K^2)^2 + 3OH^2$, dar. Nach der genauern Be-chaft mit dem Natron, ungefähr seit 1736, nannte man aliumcarbonat ausschliesslich vegetabilisches Laugensalz, Nitrum fixum oder Nitrum alcalisatum, wenn man es durch ffung von Weinstein mit Salpeter darstellte.

achdem KLAPROTH jedoch 1797 Kali im Leucit aufge- hatte, führte er den Namen Kali ein (vgl. auch p. 462 37).

GEREINIGTE POTTASCHE. — KALIUM CARBONICUM DEPURATUM.

ie gewöhnlichsten und in reichlichster Menge vorkommen-erunreinigungen der Pottasche sind Sulfat, Chlorür, Sili-es Kaliums, Natriumcarbonat und in geringerer Menge vohl Kaliummanganat.

aliumsulfat löst sich bei 17° in 9, bei 100° in 4 Th. r auf und wird von Kaliumcarbonatlösung weit weniger ommen. Chlorkalium bedarf bei jenen Temperaturen nahezu $1{,}7$ Th. Wasser zur Lösung, Kaliumcarbonat $0{,}9$ Th. bei d nur die Hälfte seines Gewichtes bei 70°.

ie Kaliumsilicate sind in concentrirter Lösung des Car-s schwer löslich und werden durch die Kohlensäure der unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, was ver-t eines geringen Zusatzes von Ammoniumcarbonat eben-rreicht werden kann.

uf diese Thatsachen gestützt, kann man die Reinigung der che in verschiedener Weise vornehmen, welche sich der Art der Verunreinigungen im gegebenen Falle zu hat. Wenn man z. B. die Pottasche mit ungefähr $^3/_4$ Gewichtes heissem Wasser auszieht, so wird vorzugsweise carbonat in Lösung gehen.

ie colirte und filtrirte Flüssigkeit gibt bei zweckmässigem npfen monoklinische Pyramiden des Salzes $(CO^3K^2)^2\ 3OH^2$, d Chlorkalium fast ganz in Lösung bleibt.

Umgekehrt kann man auch die Pottasche in der möglich geringen Menge heissen Wassers lösen, so dass beim Erkalte vorzugsweise das Sulfat und Chlorür, auch wohl Natriumca bonat auskrystallisiren. Weiterhin kann die abgegossene Au lösung wie eben erwähnt concentrirt werden, um daraus reine Krystalle des Salzes $(CO^3K^2)^2\ 3\ OH^2$ zu erhalten.

Fabrikmässig wird gereinigtes Kaliumcarbonat aus Kaliur sulfat nach dem Verfahren von Leblanc § 228 dargestellt, i dem gerade das Sulfat sich durch vorheriges Umkrystallisire sehr gut reinigen lässt. Der Wollschweiss der Schafe en hält je nach der Lebensweise der Thiere keine oder nur weni Natriumsalze, daher das Sulfat aus dieser Quelle sich mei sehr gut zur Darstellung von gereinigtem Kaliumcarbonat eigne so dass die Pottaschen von eben genannter Herkunft schon mel als gereinigte Sorten zu bezeichnen sind.

Das oben erwähnte krystallisirte Salz besteht in Procente aus CO^3K^2 $83{,}_{65}$ und OH^2 $16{,}_{35}$. Es ist ziemlich luftbeständi und kann ohne weiteres aufgehoben oder besser durch Glühe entwässert werden. Das in dieser Weise oder auf andere A erhaltene Präparat ist ein weisses körniges Pulver oder ein feste Masse, zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst z einer dicklichen Flüssigkeit, dem *Oleum tartari per deliquiu* der ältern Pharmacie.

Von der gereinigten Pottasche ist zu verlangen, dass si vollkommen weiss sei; ist sie durch Manganat oder Permar ganat gefärbt, so muss sie mit ein wenig Holzkohlenpulver un etwas Wasser angerührt, getrocknet und schwach geglüht wei den, wodurch das Manganat in Hyperoxyd oder Oxyde de Mangans und das Kalium in Carbonat übergeführt wird, s dass bei der Wiederauflösung in Wasser das Mangan zurück bleibt.

Prüfung. Die gereinigte Pottasche muss im gleichem Ge wichte warmen Wassers rasch und vollkommen klar löslic sein; ihr Wassergehalt darf 16 bis 20 pC nicht übersteigen Um auf Chlor und Schwefelsäure zu prüfen, übersättigt mai eine bei 17° gesättigte Auflösung mit Salpetersäure von 1, spec. G. und schüttelt, um einen grossen Theil des Kaliums i kleinen Salpeterkrystallen abzuscheiden. Die abgegossene Salz lösung darf durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nu schwach getrübt werden.

Die geglühte Waare soll nach den unter § 254 angeführter Methoden untersucht, über 92 pC Kaliumcarbonat darbieten.

ie übrige Prüfung hat die in den unmittelbar vorhergehen-nd den folgenden Abschnitten genannten Verunreinigungen erfälschungen zu berücksichtigen.

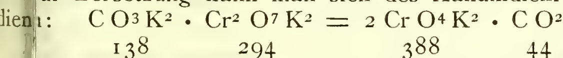
§ 254.

estimmung des Gehaltes an Dikaliumcarbonat (neutra-arbonat). Die mit aller erforderlichen Sorgfalt gewählte wird durch Glühen entwässert, wobei etwa vorhandenes onat in neutrales Salz umgewandelt würde. Enthielte aare Hydroxyd (Aetzkali), so müsste dieses durch Ein-en der Probe mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat elindes Glühen in neutrales Carbonat übergeführt werden. nate des Calciums und der übrigen Erdmetalle, auch Thon-und andere unlösliche Beimengungen beseitigt man durch en der Probe in gleich viel heissem Wasser, Filtriren, mpfen und Glühen.

ie Ausmittelung des Dikaliumcarbonates kann sich auf ägung der Kohlensäure stützen, welche durch Mineral-ausgetrieben wird;

4	Th.	CO^2	werden	geliefert	von	138 Th.	CO^3K^2
31,9	„	„	„	„	„	100 „	„
00	„	„	„	„	„	313,6 „	„

ur Zersetzung kann man sich des Kaliumdichromates be-:



$$\underset{138}{CO^3K^2} \cdot \underset{294}{Cr^2O^7K^2} = \underset{388}{2\,CrO^4K^2} \cdot \underset{44}{CO^2}$$

an wiegt von der geglühten Probe aus einer geschlossenen unmittelbar in einem geräumigen Platintiegel etwa 1 g ncarbonat ab, schüttet darauf ungefähr die fünffache Menge geglühtes Dichromat und bestimmt das Gewicht des s sammt Deckel und dem vermittelst eines Glasstäbchens ltig gemischten Inhalte. Hierauf erhitzt man sehr langsam chmelzen, erhält die Masse nach völliger Austreibung der nsäure noch kurze Zeit im Fluss, wiegt nach dem Er-und überzeugt sich, dass bei nochmaliger Schmelzung Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der Gewichtsverlust die in der Probe enthaltene Menge Kohlensäure aus, er der Gehalt an neutralem Carbonat entspricht. Diese de ist genau unter der Voraussetzung, dass man die Tem-r nicht bis zur Weissglühhitze steigert, wodurch eine zung des Chromates selbst (siehe Kaliumdichromat § 256)

herbeigeführt würde; da letzteres schon über der einfach Weingeistlampe schmilzt, so lässt sich diese Bedingung lei einhalten.

Ferner muss das zu prüfende Kaliumcarbonat frei v Salpetersäure (und von Bicarbonat) sein; Salpetersäure wür durch das schmelzende Chromat ebenfalls ausgetrieben und Kohlensäure gerechnet werden. Sulfate und Chlorüre erleid durch Schmelzen mit Dichromat keine Veränderung.

Die Zersetzung des Kaliumcarbonates kann auch in ein Röhre vorgenommen werden, welche so eingerichtet ist, da die ausgetriebene Kohlensäure in einem mit Kaliumhydrox beschickten Apparate aufgefangen und gewogen wird. Zu d sem Ende leitet man trockene, kohlensäurefreie Luft über d schmelzende Gemenge von Chromat und Kaliumcarbonat, die letzten Spuren Kohlensäure wegzuführen.

Die Bestimmung der Kohlensäure durch den Gewichtsve lust lässt sich auch auf nassem Wege ausführen, indem d Carbonat durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt wi Die kleinen hierzu geeigneten Apparate sind in vielfacher zwec mässiger Abänderung zugleich auch zum Trocknen der Kohle säure eingerichtet. Auch dieses Verfahren kann so ausgefül werden, dass man die Kohlensäure auffängt und sogleich de Gewichte nach bestimmt oder man kann auch die Kohlensäu durch Ammoniak aufnehmen lassen, mit Chlorcalcium als Ca ciumcarbonat fällen und das Gewicht dieses letztern ermitte oder es der volumetrischen Analyse unterwerfen, indem m die zur Zersetzung desselben erforderliche Menge Säure mis

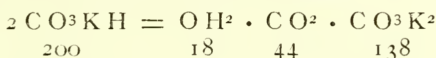
Wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit eine Anza Bestimmungen des Kaliumcarbonates auszuführen, so genüg die obigen Methoden nicht. Die schnellsten und zugleich au die genauesten Resultate liefert das zu ausserordentlicher Vo kommenheit ausgebildete alkalimetrische Verfahren des Titrirer Man löst eine genau gewogene Menge (am besten $6{,}9$ g) des geglü ten Carbonates im gleichen Gewichte warmen Wassers, filtrirt eine Kochflasche, spült das Filtrum nach, erhitzt zum Koche färbt die Flüssigkeit mit Lakmustinctur, übersättigt sie n titrirter Salpetersäure oder Oxalsäure und lässt dann titrir Natronlauge bis zur Neutralisation zufliessen. Die Anzahl d verbrauchten Cubikcentimeter Säure, weniger die der Natro lauge entsprechende Zahl gibt das Mass des in der Probe vo handenen Alkalis.

Reines Kaliumcarbonat. — Kalium carbonicum purum.

Durch Verkohlung des möglichst reinen Weinsteins un

Auslaugen des Rückstandes erhält man reines Kaliumcarbonat. 188 Th. Weinstein geben im günstigsten Falle nur 69 Th. Carbonat, welches sich also ziemlich hoch im Preise stellt, davon abgesehen, dass die Verkohlung des Weinsteins ein lästiges Geschäft ist und dabei die Weinsäure verloren geht. Erleichtert man die Verbrennung des Weinsteins durch Zusatz von Salpeter, so entsteht unvermeidlich etwas Cyankalium, welches kaum mehr aus dem Carbonat entfernt werden kann.

Vortheilhafter ist die Darstellung des reinen Dikaliumcarbonates aus dem sauren Carbonate oder Monokaliumcarbonat, welches leicht in vollkommener Reinheit zu beschaffen ist. 145 Th. desselben geben bei gelindem Glühen 100 Th. des neutralen Salzes oder Dikaliumcarbonates:



$$2\,CO^3KH = OH^2 \cdot CO^2 \cdot CO^3K^2$$
$$200 \quad 18 \quad 44 \quad 138$$

Zusammensetzung:

C	12	8,7				
O	48	34,8	oder	CO^2	44	31,9
K	78	56,5		K^2O	94	68,1
CO^3K^2	138	100,0			138	100,0

Eigenschaften. Das Dikaliumcarbonat ist ein amorphes Pulver von 2,26 spec. Gew., welches in starker Glühhitze zum Schmelzen und in der Gasflamme am Platindraht zum Verdampfen gebracht werden kann. In der Weissglühhitze zerfällt es durch Wasserdampf in Kaliumhydroxyd und Kohlensäure. Mit [illegible],9 Th. Wasser von 15° gibt das Dikaliumcarbonat unter Wärmeentwickelung eine sehr stark alkalische Flüssigkeit; auch bei weiterer Verdünnung mit Wasser wird nach der Abkühlung aufs neue Wärme frei. 2 Th. des Salzes lösen sich bei 135° in 1 Th. Wasser auf. Das spec. Gew. einer Auflösung von 1 Th. Dikaliumcarbonat in 1 Th. Wasser von 15° beträgt 1,544, die Auflösung von 1 Th. in 2 Th. zeigt 1,336 sp. G.

Prüfung. Die Abwesenheit hauptsächlich folgender Substanzen ist, vorzüglich nach den in § 231, 252 etc. erwähnten Methoden, festzustellen: Hydroxyde des Kaliums und Natriums, Bicarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate, Sulfate, Silicate, Chlorüre, Cyanüre, Sulfide beider Metalle; auf Calcium, Aluminium, Magnesium, Eisen ist zu prüfen, wenn sich auch das Präparat vollkommen löslich in Wasser erwiesen hatte. Man muss zu diesem Zwecke die wässerige Auflösung mit

Essigsäure übersättigen, eindampfen, den Rückstand theils a Eisen und Thonerde untersuchen, theils mit Weingeist aufne men und die Lösung wie in § 252 angegeben mit Weinsäu fällen. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, gelinde g glüht, mit Salzsäure aufgenommen und auf Thonerde, Calciu Magnesium geprüft, wovon geringe Mengen in den meist Proben des Dikaliumcarbonates nachweisbar sind.

§ 255. KALIUMBICHROMAT. — KALIUM BICHROMICUM

Darstellung. Den Ausgangspunct zur Gewinnung der Chron verbindungen bildet der Chromeisenstein, Chromit, der allerding in reiner Form in schwarzen regulären Octaëdern von 4,4 spec. (und der Zusammensetzung $Cr^2 O^3$, Fe O z. B. im Ural, auf der Ins La Vache bei Haïti, in Lamia in Nordgriechenland auftrit Dieses 68 pC Chromoxyd enthaltende Mineral jedoch kommt n sehr selten und in geringen Mengen vor, dagegen sind Gesteine m sehr wechselndem Chromitgehalte ziemlich verbreitet und steller weise massenhaft abgelagert. Erreicht auch ihr Gehalt a $Cr^2 O^3$ bisweilen 60 pC, so liefern doch Chromeisensteine m 42 bis 55 pC Oxyd das Hauptmaterial zu dieser Industrie. De gleichen finden sich ziemlich reichlich in Pennsylvania, Norw gen, bei Jekaterinenburg im Ural, Alt-Orsowa im Banat, a Neu-Caledonia.

Die Verarbeitung des Chromeisensteins ist auf wenige F briken beschränkt und wird am grossartigsten von WHITE & C in Glasgow betrieben. Ausserdem gibt es noch eine Fabrik i Hâvre, zwei in Grossbritannien, ferner je eine in Norwegen, i Pennsylvania, in Steiermark, in Jelabuga im russischen Gou vernement Wjätka.

Man erhitzt im Oxydationsfeuer eines Flammenofens ei äusserst sorgfältigt gemischtes Pulver aus 2 Th. Erz, 3 T Kalk und 1 Th. Kaliumcarbonat, beide letztere Zusätze vo möglichster Reinheit. Die Masse nimmt nach und nach breiig Beschaffenheit an, so das sie bei fleissigem Umrühren leich durch und durch oxydirt werden kann. Nach dem Erkalte stellt sie im wesentlichen ein grünlichgelb gefärbtes Gemeng von Eisenoxyd, Kaliumsilicat, Aluminiumsilicat, Kalk, Kalium chromat und Calciumchromat dar.

Weit öconomischer verwendet man statt des Kaliumcar bonates Glaubersalz, welchem alsdann mehr Kalk beigegebe werden muss, um die Masse nicht in dünnen Fluss geratheı zu lassen. Nach dem einen oder andern Verfahren dargestellt

lie Schmelze mit einer heiss gesättigten Auflösung von ısulfat ausgelaugt, welches auch das Calciumsalz in lös- Kaliumchromat überführt:

$$CrO^4Ca \cdot SO^4K^2 = SO^4Ca \cdot CrO^4K^2$$

er Gyps wird durch Absetzen beseitigt und die klare gte Auflösung von Dikaliumchromat in Bleigefässen Zusatz von Schwefelsäure, die bis zu $1{,}_{27}$ spec. Gew. ınt worden, in Kaliumbichromat übergeführt:

$$2\,CrO^4K^2 \cdot SO^4H^2 = OH^2 \cdot SO^4K^2 \cdot Cr^2O^7K^2$$

ımchromat, Kaliumbichromat,
Kaliumchromat rothes Kaliumchromat

as Dikaliumchromat, neutrale Chromat, erfordert bei 17° ösung nur das doppelte Gewicht Wasser, das sogenannte chromsaure Kalium (Kaliumbichromat) hingegen 10 Theile. usatz von Schwefelsäure zu der obigen Lauge muss sich der grösste Theil des letztern Salzes niederschlagen. be wird von der Mutterlauge getrennt, diese wieder zur beitung neuer Portionen des geglühten Rohmateriales be- das Salz hingegen in eisernen Gefässen umkrystallisirt.

usammensetzung.	2 Cr	104	$35{,}_{4}$
	7 O	112	$38{,}_{1}$
	2 K	78	$26{,}_{5}$
	$Cr^2O^7K^2$	294	$100{,}_{0}$

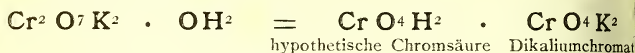
§ 256.

igenschaften. Die oft sehr ansehnlichen, schön morgen- Krystalle dieses Chromates gehören dem triklinischen ı an. Spec. Gew. bei 4° = $2{,}_{692}$. Sie werden unter cher Temperaturerniedrigung gelöst von 20 Th. Wasser , 10 Th. bei 18°, 1½ bei 100°, nicht von Alcohol. Die lbe giftig wirkende Auflösung schmeckt bitter, widerlich ıpfend und röthet Lakmus; beim Kochen nimmt sie leb- rothe Farbe an.

n Spectrum wird durch dieselbe der grüne, blaue und Theil ausgelöscht. Die verdünnte Lösung, welche z. B. Salz auf 1000 Wasser enthält, sieht rein gelb aus, wie ıflösung des neutralen Dikaliumchromates CrO^4K^2, zeigt noch einen Geschmack und röthet Lakmus nur schwach. in 20 000 Th. nur noch 1 Th. des Bichromates gelöst lässt sich die Farbe in Schichten von mehreren Centi- ı Dicke eben noch erkennen.

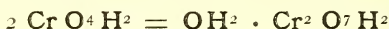
Eine einprocentige Auflösung des Salzes schützt thierisc und vegetabilische Stoffe in hohem Grade vor Fäulniss.

Durch Wasser wird es ohne Zweifel in Chromsäu $Cr O^4 H^2$ oder wohl richtiger Anhydrid $Cr O^3$ (siehe § 205) u Dikaliumchromat zerlegt:



$$Cr^2 O^7 K^2 \cdot OH^2 = \underset{\text{hypothetische Chromsäure}}{Cr O^4 H^2} \cdot \underset{\text{Dikaliumchromat}}{Cr O^4 K^2}$$

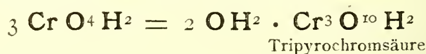
Das eigentliche saure, primäre oder Monokaliumchrom $Cr O^4 K H$, welchem nach gewöhnlichem Sprachgebrauche Bezeichnung Bichromat zukäme, ist eben so wenig darstellb wie irgend ein anderes Salz von entsprechender Zusamme setzung. Das Salz, welches hier in Rede steht, ist daher sein seits nicht als „saures Salz“ aufzufassen, sondern von ein allerdings nicht für sich bestehenden Dichromsäure oder Po chromsäure abzuleiten, welche der Pyroschwefelsäure (§ 19 und Pyrokohlensäure (§ 204) entsprechend als Pyrochromsäu bezeichnet werden mag. Sie kann als durch Vereinigung v 2 Mol. Chromsäure unter Wasseraustritt entstehend gedac werden:



$$2\, Cr O^4 H^2 = OH^2 \cdot Cr^2 O^7 H^2$$

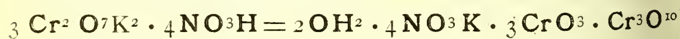
Dieser Vorstellung gemäss erscheint das hier besproche Salz als neutrales oder secundäres Pyrochromsäuresalz, müss also genau genommen *Dikaliumdipyrochromat* heissen.

Denkt man sich in gleicher Weise 3 Mol. Chromsäu zusammentretend, so entsteht Tripyrochromsäure:



$$3\, Cr O^4 H^2 = 2\, OH^2 \cdot \underset{\text{Tripyrochromsäure}}{Cr^3 O^{10} H^2}$$

Auch diese ist nicht darstellbar; wenn man aber das g wöhnliche Chromat $Cr^2 O^7 K^2$ bei 60° bis zur Sättigung Salpetersäure von $1{,}_{33}$ spec. Gew. einträgt, so krystallisirt bei Erkalten Dikaliumtripyrochromat heraus:

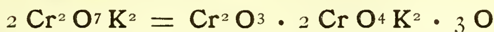


$$3\, Cr^2 O^7 K^2 \cdot 4\, NO^3 H = 2\, OH^2 \cdot 4\, NO^3 K \cdot 3\, Cr O^3 \cdot Cr^3 O^{10} I$$

Wird dieses wieder mit Salpetersäure oder Chromsäur anhydridlösung in derselben Art behandelt, so entsteht d Kaliumsalz der Tetrapyrochromsäure $Cr^4 O^{13} K^2$, das aus heiss Salpetersäure umkrystallisirt werden kann.

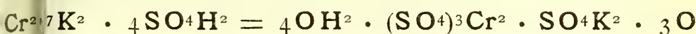
Das gewöhnliche rothe Chromat verknistert beim Erhitze schmilzt sehr leicht ohne Gewichtsverlust schon im Glasroh über dem einfachen Weingeistlämpchen zu einer sehr dunke braunen, beweglichen Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisc

erstarrt. In heftiger Weissglühhitze verliert es Sauerstoff und hinterlässt Oxyd und gelbes Chromat:



$$2\,Cr^2O^7K^2 = Cr^2O^3 \cdot 2\,CrO^4K^2 \cdot 3\,O$$

Die Entwickelung von Sauerstoff erfolgt weit leichter und doppelt so reichlich, wenn das Chromat mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird:



$$Cr^2O^7K^2 \cdot 4\,SO^4H^2 = 4\,OH^2 \cdot (SO^4)^3Cr^2 \cdot SO^4K^2 \cdot 3\,O$$

Aus der Flüssigkeit ist $(SO^4)^3\,Cr^2 . SO^4K^2 + 24\,OH^2$, Chromalaun, zu erhalten.

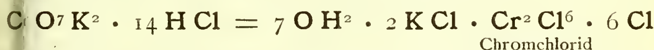
Dem in Wasser gelösten Chromat vermögen sehr viele Substanzen Sauerstoff zu entziehen, besonders bei Gegenwart von Säuren, welche sich alsdann mit dem Chromoxyd zu verbinden im Stande sind.

Salzsäure wirkt in der Kälte und in verdünnter Lösung nur sehr langsam auf das Chromat; wenn concentrirte Säure dam sehr gelinde erwärmt wird, so entstehen grosse Krystalle, worin O durch 2 Cl ersetzt ist:



$$Cr^2O^7K^2 \cdot 2\,HCl = OH^2 \cdot Cr^2O^6Cl^2K^2$$

Bei stärkerem Erwärmen, besonders des gepulverten Salzes mit concentrirter Salzsäure, entweicht Chlor:



$$Cr^2O^7K^2 \cdot 14\,HCl = 7\,OH^2 \cdot 2\,KCl \cdot \underset{\text{Chromchlorid}}{Cr^2Cl^6} \cdot 6\,Cl$$

Jedoch lässt sich diese Zersetzung nur äusserst langsam ganz vollständig durchführen, aber auf Zusatz organischer Stoffe, am besten Weingeist, nimmt die Auflösung des Chromates bei Gegenwart von Salzsäure sofort die grüne Farbe des Chromchlorids an, welche weit blasser erscheint, als das ursprüngliche Gelb. Man kann durch Kochen mit Ammoniak nunmehr alles Chrom abscheiden.

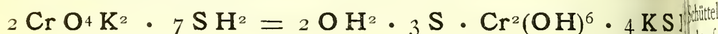
Schwefelwasserstoff verdrängt und reducirt die Säure des Kaliumchromates. Lässt man wenig Schwefelwasserstoff zu der Auflösung des Salzes treten, so wird Schwefel und die Hälfte der Chromsäure in Form von missfarbig erscheinendem Hydroxyd ausgeschieden:



$$Cr^2O^7K^2 \cdot 3\,SH^2 = \underset{\text{Dikaliumchromat}}{2\,CrO^4K^2} \cdot Cr^2(OH)^6 \cdot 3\,S$$

Verwendete man zu diesem Versuche rothes Kaliumchromat in 10 Th. Wasser, welche Auflösung deutlich sauer reagirt,

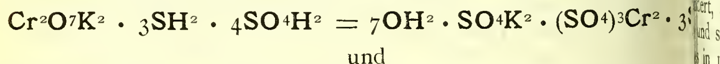
so zeigt nunmehr das vom Schwefel und dem grünen Chro hydroxyd abfliessende gelbe Filtrat alkalische Reaction, die der That dem (neutralen) Dikaliumchromat zukommt. Dah nimmt dasselbe mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff auf, welch auch das zweite Molecül Chromsäure reducirt und zwar zunäch zu dem bei Chromsäure § 205 erwähnten braunen Oxy CrO^4Cr oder, bei noch grösserer Menge von Schwefelwassersto zu Hydroxyd, welches zum Theil niederfällt, zum Theil durc Kaliumhydrosulfid in Lösung gehalten wird:



$$2\,CrO^4K^2 \cdot 7\,SH^2 = 2\,OH^2 \cdot 3\,S \cdot Cr^2(OH)^6 \cdot 4\,KS$$

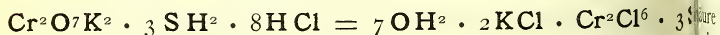
Von der Gegenwart des letztern überzeugt man sich ve mittelst eines Körnchens Nitroprussidnatrium, welches im Fi trate eine rasch vorübergehende violette Färbung hervorruft.

Das Kaliumhydrosulfid bewirkt allmählich die Zerlegun des Oxydes CrO^4Cr und geht in unterschwefeligsaur Kalium (Kaliumthiosulfat) SO^3SK^2 über, dessen Gegenwa man an den § 220 angegebenen Reactionen erkennt; es unterlie weiterhin ebenfalls der Zersetzung, in Folge welcher nac einigem Stehen Schwefel in auffallend blassgelben Krystalle anschiesst und sämmtliches Chrom als Hydroxyd niederfäll Man erreicht dieses viel rascher, wenn man die Auflösung de rothen (oder gelben) Kaliumchromates mit Schwefelwassersto sättigt, den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffes abdunste lässt und das Filtrat anhaltend kocht. Bei etwas längerer Ei wirkung des Schwefelwasserstoffes, besonders in der Wärm entsteht Schwefelsäure, welche dann etwas Chrom in Form vo Sulfat in Lösung behält, wie ja überhaupt bei genügendem Zu satze einer Säure zu dem Chromat durch Schwefelwassersto nur Schwefel, kein Chromhydroxyd, abgeschieden wird. Ma erhält eine grüne Lösung von Chromoxydsalz, z. B.:



$$Cr^2O^7K^2 \cdot 3SH^2 \cdot 4SO^4H^2 = 7OH^2 \cdot SO^4K^2 \cdot (SO^4)^3Cr^2 \cdot 3$$

und



$$Cr^2O^7K^2 \cdot 3\,SH^2 \cdot 8\,HCl = 7\,OH^2 \cdot 2\,KCl \cdot Cr^2Cl^6 \cdot 3$$

Aus den oben angedeuteten Gründen erfolgt auch, beson ders beim Aufkochen, völlige Abscheidung des Chroms au Chromsäuresalzen, wenn man sie mit Schwefelammonium ver setzt; selbst eine Lösung mit nur $^1/_{1000}$ Chromat trübt sic schon in der Kälte nach einigen Minuten.

Durch Schwefeligsäure-Anhydrid wird die Auflösung de Chromates grün und nach Uebersättigung mit Ammoniak fäll

Kochen alles Chrom als Hydroxyd nieder. Erwärmt man iure mit der Chromatlösung, so bildet sich, unter Kohlen-Entwickelung, violettes Salz, woraus selbst durch Kochen nmoniak oder Natron Chromhydroxyd nicht gefällt wer-ann.

agegen wirkt Chloralhydrat selbst beim Kochen und Zu-on Salzsäure nicht auf die Chromatlösung, färbt sie jedoch · Kälte vorübergehend grünlich, wenn Ammoniak zu-en wird.

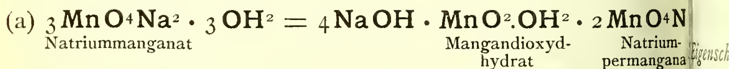
chüttelt man die erwärmte Chromatlösung mit Magne-aht, fein zertheiltem Eisen, Zinn oder Zink, so tritt erst usatz einer Säure, welche Wasserstoff zu entwickeln und oxydsalz zu bilden vermag, grüne Färbung ein. Wenn man silber mit der Chromatlösung schüttelt, so scheidet sich silberoxydul als schwarzes Pulver ab und verwandelt sich, lem Abgiessen der gelben Flüssigkeit, auf Zusatz von ure in Calomel. Das abgegossene neutrale Kaliumchro-ird selbst durch längere Erwärmung mit Quecksilber erändert. Während auf diese Art nur die Hälfte der säure reducirt wird, erfolgt die Reduction der ganzen derselben zu grünem Oxyd, wenn man Salzsäure bei-lurch Kochen mit Ammoniak wird dann alles Chrom als xyd abgeschieden und das Filtrat ist frei von Quecksilber. tützt man die Wirkung des Quecksilbers durch Schwefel-so schlägt sich rothes Quecksilberoxydulchromat nieder; iure führt die Reduction der Chromsäure bei Gegenwart uecksilber selbst in der Wärme nur langsam herbei.

rüfung. 1 Th. Kaliumbichromat muss mit 2 Th. Oxal-und 40 Th. Wasser gekocht eine dunkel violettrothe lüssigkeit liefern, welche durch Schwefelwasserstoff nicht ert, auf Zusatz von Ammoniak oder Natron grün gefärbt nd selbst beim Kochen klar bleibt. Die Auflösung des in 100 Th. Wasser darf nach dem Ansäuern mit Sal-ure durch Chlorbaryum nicht getrübt werden oder höch-inbedeutende Spuren von Schwefelsäure verrathen. Um r auf andere Säuren zu prüfen, bedient man sich des hen Filtrates von einer mit Schwefelwasserstoff gefällten des Salzes. Ueber der einfachen Gaslampe bis zum i Schmelzen erhitzt, darf das Kaliumchromat keinen itsverlust erleiden. Auf Natriumchromat zu prüfen, ist · geringen Krystallisationsfähigkeit dieses letztern Salzes ssig.

Geschichte. In dem sibirischen Rothbleierze $Cr O^4 Pb$, de sen schöne monoklinische Krystalle schon seit 1766 entdecl waren, erkannte 1797 VAUQUELIN und, unabhängig von ihm, u dieselbe Zeit auch KLAPROTH, das Bleisalz einer neuen Säur VAUQUELIN benannte die metallische Grundlage derselbe nach dem griechischen Worte Chroma, die Farbe, und fan auch einige Jahre später das Chrom im Chromeisenstein auf.

§ 257. KALIUMPERMANGANAT. — KALIUM HYPERMANGANICUM.

Bildung von Permanganat. Wenn die niedrigeren Oxydation stufen des Mangans bei Gegenwart von Natron oder Kali an der Lu oder besser in Sauerstoff oder mit Substanzen geglüht werder welche reichlich Sauerstoff abgeben, wie Salpeter oder Kaliun chlorat, so entsteht Mangansäuresalz. Dieses wird schon durc Wasser in Uebermangansäuresalz (Permanganat) und Mangar superoxydhydrat zersetzt, z. B.:



(a) $3 MnO^4Na^2 \cdot 3 OH^2 = 4 NaOH \cdot MnO^2.OH^2 \cdot 2 MnO^4N$

Natriummanganat — Mangandioxydhydrat — Natriumpermangana

Die Bildung von Permanganat erfolgt noch leichter, wen dem Wasser Säuren zugesetzt werden. Am zweckmässigste verwendet man jedoch Brom oder Chlor, um die Abscheidun des weniger werthvollen Mangansuperoxydhydrates zu ver hindern: $Mn O^4 Na^2 \cdot Br = Na Br \cdot Mn O^4 Na$. Doch mische sich hierbei leicht Chlorüre und Chlorate oder entsprechend Bromverbindungen des Natriums oder Kaliums bei.

Darstellung. Man dampft 500 Th. kohlensäurefreie Kal lauge von $1{,}454$ sp. G. mit 105 Th. Kaliumchlorat rasch eir indem man allmählich 182 Th. fein gemahlenen, mindesten 80procentigen Braunstein beifügt und nach dem Eintrockne bis zu beginnender Erweichung erhitzt. Die erkaltete dunkel grau lich grüne Masse wird gehörig zerkleinert, gemischt und nochmal geschmolzen, dann mit warmem Wasser ausgelaugt und zu Krystallisation befördert, nachdem sie noch mit Chlor ode Brom behandelt worden.

Die Kalilauge kann durch das billigere Aetznatron und da

Kaliumchlorat durch Kaliumsalpeter erzetzt werden. Natriumnitrat gibt den Sauerstoff bei einer so niedrigen Temperatur schon ab, dass die Oxydation des Braunsteins nicht vollständig erfolgt. An Stelle des letzteren können auch Abfälle von Manganoxyden dienen, welche bei der Chlorkalkbereitung (siehe Chlorkalk § 260) erhalten werden. In dieser Weise verarbeitet man z. B. 70 Th. Natronlauge von $1{,}19$ spec. Gew. und 1 Th. Kaliumsalpeter mit 6 Th. Braunstein. Das sehr zerfliessliche übermangansaure Natrium kann nicht gut in Krystallform erhalten werden; man stellt aus seiner Auflösung das Kaliumsalz durch Umsetzung mit Kaliumsulfat her.

Die Auflösungen des übermangansauren Kaliums müssen durch eine nicht oxydationsfähige Substanz, z. B. Schiessbaumwolle, Amiant oder Glaswolle filtrirt werden; durch Papier erleiden sie Zersetzung.

Zusammensetzung.			
	Mn	55	34,8
	4 O	64	40,5
	K	39	24,7
	MnO_4K	158	100,0

§ 258.

Eigenschaften. Das Permanganat wird in ansehnlichen Prismen des rhombischen Systems, von $2{,}71$ sp. Gew. erhalten, deren frische, fast schwarze Oberfläche im auffallenden Lichte metallisch glänzend grün, später stahlblau erscheint. Sie geben auf Porzellan zerrieben ein in dünnster Schicht schön lilafarbenes Pulver. Mit wenig Wasser übergossen, liefert das Salz eine violette Lösung, das ungelöste Salz erscheint dabei dunkelgrün. Es schmeckt süss, dann unangenehm und anhaltend herbe; 1 ccm der Lösung in 1000 Th. Wasser bietet eben noch deutlich den Geschmack dar. Das Salz löst sich in 16 Th. Wasser bei 15°, in 3 bei 100°.

Die concentrirte Lösung ist blauroth, bei der Verdünnung mit Wasser mehr und mehr rein roth. Die Farben dieser Flüssigkeiten sind so reich, dass eine Schicht von 4 cm Dicke bei nur $^1/_{1000}$ Salzgehalt kaum durchsichtig zu nennen ist. Wenn 1 Th. Kaliumpermanganat in 500 000 Th. Wasser aufgelöst ist, so bemerkt man die schwach röthliche Färbung immer noch, wenn man von oben in eine 2 dm hohe Flüssigkeitssäule blickt. Verdünnte Lösungen werden allmählich braun, indem sich Hyperoxydhydrat bildet, aber nur sehr langsam ausscheidet.

Betrachtet man durch das Spectroscop eine Auflösung de Kaliumpermanganates in 5000 Wasser in einer 1 cm dicke Schicht, so findet man gelb und grün ausgelöscht; nimmt ma eine Auflösung mit nur $^1/_{50\,000}$ Permanganat, so erblickt ma im gelb und grün fünf ungleich dunkle, schwarze Streifen; e gewöhnliches Taschenspectroscop genügt zu dieser Beobachtun Die Streifen verschwinden, sobald man die Permanganatlösun z. B. durch Aetzlauge, in Manganat überführt. Die frische Au lösung des Permanganates in 50 000 Wasser sieht so aus, w eine angemessen verdünnte Auflösung von Jod in Schwefe kohlenstoff; diese letztere zeigt aber nicht jene schwarzen Al sorptionsbänder im Spectrum.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumpermanganat i 1000 Th. Wasser mit Aetzlauge, so färbt sie sich anfangs au tiefste blauviolett und nimmt nach und nach erst grüne Farb an, welche intensiver ist als die ursprügliche violette; gleic zeitig fällt auch Hyperoxyd nieder.

Die Auflösung nimmt, selbst bei nur $^1/_{50\,000}$ Gehalt, grün Farbe an, indem sich Manganat bildet:

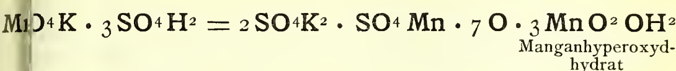


$$2\,MnO^4K \cdot 2\,KOH = OH^2 \cdot O \cdot 2\,MnO^4K^2$$

Die Reduction der Uebermangansäure ist jedoch bei diese Versuche durch die Gegenwart organischer Stoffe bedingt un findet nicht statt, wenn man die Aetzlauge mit frisch geglüh tem Kali oder Natron herstellt; ebenso wenig wird das Hype manganat grün, wenn man Ammoniak zusetzt.

Mit concentrirter Phosphorsäure von 1,824 specifische Gewicht entwickelt das Kaliumpermanganat Ozon und lö sich in der Kälte sehr langsam zu einer braungrünen, be Wasserzusatz rothen Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure gib sofort eine tief grüne Lösung; tröpfelt man vorsichtig Wasse darauf, so werden prächtig violette Streifen, vermuthlich Ueber mangansäure MnO^4H oder ihr in Schwefelsäure gelöstes Anhy drid Mn^2O^7, an die Wandungen des Kölbchens heraufgespritz und gleichzeitig entwickelt sich ein widerwärtiger zum Huste reizender süsslicher Geruch. Bei etwas grössern Mengen trete leicht gefährliche Verpuffungen ein, namentlich wirken Gemeng von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure au die meisten organischen Substanzen mit äusserster Heftigkei und entzünden viele derselben. Wahrscheinlich besitzt da reine, bis jetzt noch nicht isolirte Anhydrid Mn^2O^7 braungrün Farbe; concentrirte Phosphorsäure wird auch in der Wärm durch Kaliumpermanganat nicht roth.

Bei Verdünnung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser entsteht unter Sauerstoffentwickelung Mangansulfat und schwarzes zu Boden sinkendes Manganhyperoxydhydrat:



$$MnO^4K \cdot 3SO^4H^2 = 2SO^4K^2 \cdot SO^4Mn \cdot 7O \cdot 3MnO^2OH^2$$

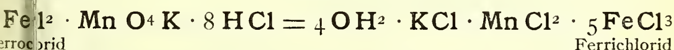
Manganhyperoxydhydrat

Auf nassem wie auf trockenem Wege tritt das Kaliumpermanganat sehr leicht, oft unter lebhafter Wärmeentwickelung Sauerstoff an oxydirbare organische und anorganische Substanzen ab. Sogar Quecksilber wird beim Schütteln mit concentrirter Lösung des Salzes oxydirt; schon in der Kälte bildet sich Hyperoxydhydrat und Manganat, schliesslich wird alles Mangan in Form des erstern abgeschieden und das farblose Filtrat enthält ausser Kali nur äusserst geringe Spuren Quecksilber. Zink vermag merkwürdigerweise diese Reduction des Permanganates nicht zu bewirken, sofern nicht Schwefelsäure zugegeben wird.

Durch Schwefelwasserstoff wird alles Mangan als Hyperoxydhydrat, gemengt mit Schwefel, abgeschieden.

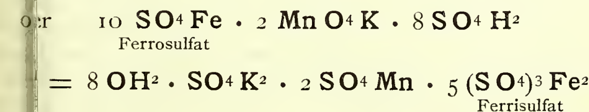
Auf den oxydirenden Wirkungen beruht der Werth des Permanganates, da, wo es darauf ankommt, schädliche Organismen rasch zu zerstören und mancherlei üble Gerüche zu beseitigen; in vielen Fällen ist es wegen seiner Geruchlosigkeit dem Chlor vorzuziehen, sogar durch dasselbe nicht zu ersetzen.

Diejenigen Dienste, welche das Kaliumpermanganat in der Massanalyse leistet, beruhen ebenfalls auf seiner oxydirenden Wirkung. Ferrosalze werden z. B. augenblicklich in Ferrisalze übergeführt:



$$5FeCl^2 \cdot MnO^4K \cdot 8HCl = 4OH^2 \cdot KCl \cdot MnCl^2 \cdot 5FeCl^3$$

Ferrochlorid — Ferrichlorid



oder $$10SO^4Fe \cdot 2MnO^4K \cdot 8SO^4H^2$$

Ferrosulfat

$$= 8OH^2 \cdot SO^4K^2 \cdot 2SO^4Mn \cdot 5(SO^4)^3Fe^2$$

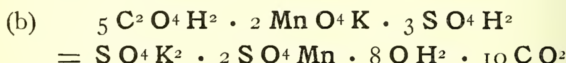
Ferrisulfat

Weder Schwefelsäure noch Salzsäure greifen in solcher Verdünnung, wie sie bei volumetrischen Analysen vorkommt, die Übermangansäure sofort an; concentrirte Salzsäure allerdings gibt zu Chlorentwickelung Anlass:



$$MnO^4K \cdot 8HCl = 4OH^2 \cdot KCl \cdot MnCl^2 \cdot 5Cl$$

Der so sehr leicht zu beobachtende Punct, wo die Ent färbung der Permanganatlösung *(Chamäleonlösung)* aufhört gibt daher das Mass des Ferrosalzes, welches in Wirksamke getreten war. Hierbei ist die gänzliche Abwesenheit organische Körper Bedingung; auch lässt sich die Permanganatlösung nu in diesem Falle aufbewahren. Anderseits wird auch gerade di Wirkung des Permanganates auf organische Stoffe zu analy tischen Zwecken verwendet, so z. B. der Oxalsäure gegenüber welche durch die Uebermangansäure zu Wasser und Kohlen säure oxydirt wird:

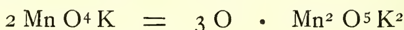


$$\text{(b)} \quad 5\,C^2O^4H^2 \cdot 2\,MnO^4K \cdot 3\,SO^4H^2 = SO^4K^2 \cdot 2\,SO^4Mn \cdot 8\,OH^2 \cdot 10\,CO^2$$

Hiernach sind 5 Mol. *krystallisirter* Oxalsäure (C^2H^2O $+ 2\,OH^2$), d. h. $5 \times 126 = 630$ Th. erforderlich, um 2×15 $= 316$ Th. Kaliumpermanganat zu entfärben.

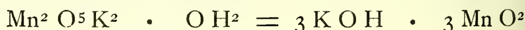
Bei gelindem Glühen des Kaliumpermanganates liefert es ohne zu schmelzen, schwarze Flocken von Manganat, welch durch die gleichzeitige Sauerstoffentwickelung weit herum ge schleudert werden. Mit äusserst wenig Wasser befeuchtet geben sie eine grüne, mit etwas mehr eine blaue Lösung un mit viel Wasser tritt die oben pag. 706 in Gleichung (a) vor geführte Bildung von Permanganat ein.

Glüht man das letztere im bedeckten Tiegel stärker, s bleibt ein dunkelbrauner, pulveriger Rückstand, 84,8 pC betra gend, welcher als Salz einer nicht für sich bestehenden Säur $Mn^2O^5H^2$ aufgefasst werden mag:



$$2\,MnO^4K = 3\,O \cdot Mn^2O^5K^2$$

Mit Wasser übergossen zerfällt er zum Theil in Kalium hydroxyd und Manganhyperoxyd:



$$Mn^2O^5K^2 \cdot OH^2 = 3\,KOH \cdot 3\,MnO^2$$

Ein Theil des Kaliums bleibt jedoch hartnäckig ungelöst

Prüfung. Gut ausgebildete, trockene Krystalle des Salze können nicht leicht fremde Substanzen enthalten; ihre Lösung in 1000 Th. Wasser darf befeuchtetes Lakmuspapier nicht ver ändern. Die beste Bürgschaft für richtige Beschaffenheit gib die Prüfung vermittelst Oxalsäure nach der Gleichung (b).

Man löst 0,63 g krystallisirter Oxalsäure in verdünnte Schwefelsäure zu 1 Liter und anderseits 0,316 g Kaliumperman ganat in Wasser, gleichfalls zu 1 Liter. 1 Cubikcentimeter de letztern Auflösung darf nicht weniger als 1 cc Oxalsäurelösung erfordern, um entfärbt zu werden. Diese Flüssigkeit dien weiter zur Prüfung auf Salzsäure und Salpetersäure. Eine an

robe der Permanganatlösung kocht man mit Ammoniak, les Mangan als Hyperoxydhydrat abgeschieden ist; das se, nunmehr Salpetersäure enthaltende Filtrat kann auf felsäure geprüft werden.

eschichte. Braunstein wurde schon 1659 von GLAUBER, von POTT, mit Salpeter geschmolzen; SCHEELE hob 1774 i der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser aufden Farbenveränderungen noch bestimmter hervor als Vorgänger und bezeichnete dieselbe, d. h. das Manganat, *hamaeleon minerale*, welche Benennung man damals auch 1 anorganischen Substanzen beilegte, die auffallendes nspiel darboten. Jetzt versteht man darunter gewöhnlich Kaliumpermanganat. CHEVILLOT & EDWARDS schlossen dass der Vorgang beim Schmelzen auf Sauerstoffauf: beruhe, FORCHHAMMER unterschied 1820 Mangansäure Jebermangansäure. MITSCHERLICH stellte 1830 die Zunsetzung beider und auch des Kaliumpermanganates fest. Londoner Techniker CONDY bereitete letzteres zuerst, unseit 1861, fabrikmässig, nachdem A. W. HOFMANN es als Desinfectionsmittel empfohlen hatte.

XX. CALCIUMSALZE.

§ 259. CHLORKALK. — CALCIUM HYPOCHLOROSUM.

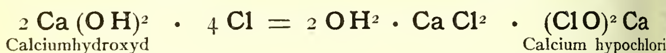
Darstellung. Man löscht 10 Th. guten Aetzkalk mit 3 Th. Waser, breitet das Calciumhydroxyd in lockern, ungefähr mächtigen Schichten aus und leitet Chlor dazu. Zur Entckelung desselben können geringere Braunsteinsorten verwendet werden, selbst solche, die wenig mehr als die Hälfte enthalten und eben so gut der in unten angegebener künstlich dargestellte Niederschlag Mn O^3 Ca.

Die Zersetzung wird in Trögen vorgenommen, welche aus Steinplatten zusammengefügt sind, die man vorher mit m Theer tränkt, oder in Krügen aus gebranntem Thon. Directe Feuerung ist nicht erforderlich, da die Einwirkung anfangs ohne weiteres rasch genug verläuft und allmählich erst

durch Einleitung von Dampf beschleunigt werden muss. Da Chlor gelangt durch Röhren aus Blei oder Thon in Kammer aus Sandstein oder Backstein, welche ganz einfach oder meh fächerig angelegt sind und eine Schicht Kalkhydrat enthalter

Die Wärmeentwickelung muss durch entsprechend be messene Zufuhr des Chlors so eingeschränkt werden, dass di Temperatur der Kammer nicht über 55° steigt; der Winter is daher für diese Industrie günstiger.

Da sich die Zusammensetzung des Chlorkalks am beste durch die Formel $Ca\,O\,Cl^2 + O\,H^2$ ausdrücken lässt, so kan der Vorgang durch die folgende Gleichung dargestellt werden



$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)^2} \cdot 4\,Cl = 2\,OH^2 \cdot CaCl^2 \cdot \underset{\text{Calcium hypochlori}}{(ClO)^2\,Ca}$$

Diese drei Gruppen würden 2 Mol. Chlorkalk darstellen es bleibt noch unentschieden, ob sie als eine Verbindung $Ca\begin{cases}Cl\\ O\,Cl\end{cases} + O\,H^2$ aufzufassen sind oder ob im Chlorkalk in der That unterchlorigsaures Calcium $(Cl\,O)^2\,Ca$ vorhanden ist Letztere Verbindung lässt sich darstellen, indem man Chlorkalklösung äusserst vorsichtig concentrirt oder Chlor in Kalkmilch leitet.

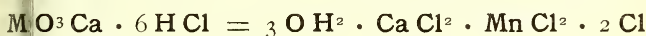
Ist obige Formel der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Chlorkalks, so folgen daraus nachstehende Zahlen

2 Cl	71	48,9
O	16	11,0
Ca	40	27,6
OH^2	18	12,5
	145	100,0

In vorzüglichstem frischem Chlorkalk findet man: *Actives* Chlor, welches durch Säuren frei gemacht werden kann, 39 pC; nahezu 4 pC in anderer Weise gebundenes Chlor, welches zu den Zwecken, denen der Chlorkalk dienen soll, nicht freigemacht werden kann; ferner 43 pC Calciumoxyd (den 27,6 pC Calcium der obigen Formel würden 38,6 pC des Oxydes entsprechen) und 11,5 pC Wasser.

Im Chlorkalk muss daher ein Theil des Chlors in besonderer Weise gebunden sein, da die Analysen etwas mehr desselben ergeben als die Bestimmungen des „activen" Chlors, oder es tritt eine Theilung desselben erst durch Zersetzung ein. Chlorcalcium, das im Weingeist leicht löslich ist, kann aus frischem Chlorkalk durch denselben nicht ausgezogen werden. Wasser scheint wesentlicher Bestandtheil des Chlorkalkes zu sein, auch gibt Chlor mit Calciumoxyd allein keinen Chlorkalk.

ie grösste Menge Chlorkalk, nämlich etwa 10 Millionen Kilo amm jährlich, wird in England erzeugt. Das hierbei erhalte Manganchlorür wird seit 1870 nach dem *Regenerationsverf ren* WELDON'S immer wieder zu gute gemacht, indem man us der Flüssigkeit zunächst vermittelst Kreide das Eisenhydr xyd abscheidet und hernach durch Kalkmilch Manganohydr xyd $Mn(OH)^2$ fällt, welches schon freiwillig Sauerstoff aufni mt und in der Wärme bei Ueberschuss von Kalk einem kräft en Luftstrome ausgesetzt, den schwarzen Niederschlag Mn C Ca liefert. Derselbe entwickelt mit Salzsäure wieder gena so viel Chlor, wie das seinem Mangangehalte entspre ende Hyperoxyd:



$$M\,O^3Ca \cdot 6\,HCl = 3\,OH^2 \cdot CaCl^2 \cdot MnCl^2 \cdot 2\,Cl$$

adurch wird es möglich, stetsfort im wesentlichen diese e Menge Mangan zur Uebertragung des Sauerstoffes an den asserstoff der Salzsäure zu verwenden.

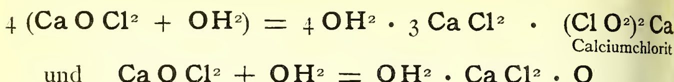
elbst die nach obiger Gleichung durch Calcium gebundene Menge Chlor lässt sich nach einem andern Verfahren zum Thei wieder gewinnen, wenn man Magnesia statt Kalk anwend, iudem das Chlormagnesium mit Wasserdampf Salzsäure liefert.

einzelnen Fabriken ist es vortheilhaft, aus der mit Kreide neutr isirten Manganlösung durch die eben hinreichende Menge Kalk Manganohydroxyd zu fällen, dasselbe durch Glühen in Mn^3 überzuführen und an Eisenwerke zur Herstellung von Spie leisen und Stahl zu verkaufen.

§ 260.

igenschaften. Guter Chlorkalk ist ein weisses, amorphes, trock nes Pulver von alkalischer Reaction und schrumpfendem Gesc nacke; sein Geruch erinnert mehr an unterchlorige Säure als an Chlor. Mit Wasser angerieben erwärmt er sich und chwillt zu microscopischen Nadeln an. Chlorkalk ist unter allen Umständen sehr zu Veränderungen geneigt und nicht nge haltbar. An der Luft wird er feucht und zerfliesst unter Bildung von Chlorcalcium und Carbonat und Abgabe von uerstoff. Im Sommer, und zwar meist bei Gewittern, komm n öfters explosive Zersetzungen des Chlorkalks vor.

Im Sonnenschein geht ein Theil desselben in chlorigsaure Calcium und Chlorid über und zugleich wird Sauerstoff frei:

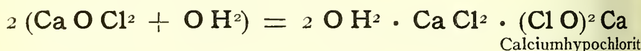


$$4\,(Ca\,O\,Cl^2 + OH^2) = 4\,OH^2 \cdot 3\,Ca\,Cl^2 \cdot \underset{\text{Calciumchlorit}}{(Cl\,O^2)^2\,Ca}$$

und $$Ca\,O\,Cl^2 + OH^2 = OH^2 \cdot Ca\,Cl^2 \cdot O$$

Bis gegen 90° erwärmt liefert der Chlorkalk je nach seinei Gehalte und je nach der Temperatur Calciumchlorat $(Cl\,O^3)^2$ C: Chlorcalcium, in höherer Temperatur durch Zersetzung de Chlorates Sauerstoff, auch wohl etwas Chlor. Auch in Berül rung mit gewissen Oxyden, z. B. Cobaltoxyd, Eisenoxy(Kupferoxyd, Manganhyperoxyd, wird wässerige erwärmte Chlor kalklösung vollständig zersetzt und gibt reichlich Sauerstoff au:

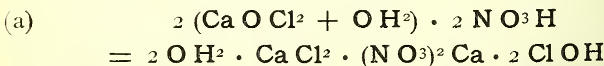
Wasser nimmt aus dem Chlorkalk zunächst Chlorcalcium dann Unterchlorigsäuresalz auf:



$$2\,(Ca\,O\,Cl^2 + O\,H^2) = 2\,O\,H^2 \cdot Ca\,Cl^2 \cdot \underset{\text{Calciumhypochlorit}}{(Cl\,O)^2\,Ca}$$

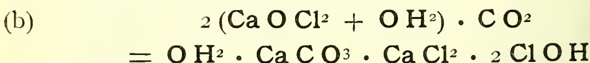
Selbst wenn man sehr viel Wasser anwendet, so bleib auch beim besten Chlorkalk immer sehr viel Calciumhydroxy zurück. Fährt man bei der Darstellung des Chlorkalkes, nach dem derselbe seine richtige Beschaffenheit angenommen ha mit der Zufuhr von Chlor fort, so gelingt es nicht, das Calcium hydroxyd weiter in Hypochlorit oder in $Ca\,O\,Cl^2$ zu verwan deln, im Gegentheil zeigt sich bald eine Abnahme des Gehalte an activem Chlor im Präparate, selbst wenn die Temperatu möglichst niedrig gehalten wird.

Wenn man solche Säuren, welche nicht auf das Chlo wirken, unter Vermeidung eines Ueberschusses in verdünnter kalter Lösung mit trockenem oder aufgelöstem Chlorkalk zu sammenbringt, so wird unterchlorige Säure frei, z. B.:



(a) $$2\,(Ca\,O\,Cl^2 + O\,H^2) \cdot 2\,N\,O^3\,H = 2\,O\,H^2 \cdot Ca\,Cl^2 \cdot (N\,O^3)^2\,Ca \cdot 2\,Cl\,O\,H$$

Dieselbe Zersetzung wird auch allmählich schon durch di Kohlensäure der Luft herbeigeführt:

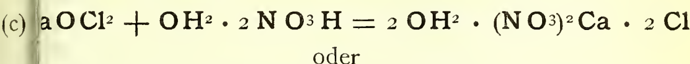


(b) $$2\,(Ca\,O\,Cl^2 + O\,H^2) \cdot C\,O^2 = O\,H^2 \cdot Ca\,C\,O^3 \cdot Ca\,Cl^2 \cdot 2\,Cl\,O\,H$$

Nur die Hälfte des im Chlorkalk enthaltenen Chlors wird zur Bildung von unterchloriger Säure verwendet. Sie dunstet ab und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem

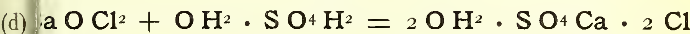
auch wohl etwas Chlorsäure $Cl\,O^3H$ auftritt, welche weit beständiger ist.

Lässt man statt der in den beiden obigen Gleichungen ausgedrückten Menge Säure doppelt soviel einwirken, so erhält man nicht unterchlorige Säure, sondern Chlor:



$$\text{(c)}\quad Ca\,O\,Cl^2 + O\,H^2 \cdot 2\,N\,O^3\,H = 2\,O\,H^2 \cdot (N\,O^3)^2Ca \cdot 2\,Cl$$

oder



$$\text{(d)}\quad Ca\,O\,Cl^2 + O\,H^2 \cdot S\,O^4\,H^2 = 2\,O\,H^2 \cdot S\,O^4\,Ca \cdot 2\,Cl$$

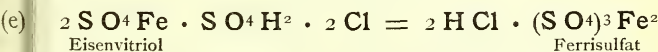
Die Anwendung des Chlorkalkes beruht auf der Leichtigkeit mit welcher er zur Entwickelung von Chlor gebracht werden kann; er stellt die transportfähige Form desselben dar, deren Haltbarkeit allerdings nur beschränkt, aber doch grösser ist, als z. B. die des Chlorwassers.

Seine wässerige Lösung zeigt, vom Calciumgehalte abgesehen, die bei Natriumhypochlorit (§ 218) angegebenen Reactionen.

Prüfung. Wenn auch der Chlorkalk in reinster Form vielleicht der Formel $Ca\,O\,Cl^2 + O\,H^2$ entspricht, so stellt doch die Handelswaare ein wechselndes Gemenge jener Verbindung mit Calciumhydroxyd dar, welches fortwährend weiteren Veränderungen unterliegt. Der Werth des Präparates beruht nur auf der Menge Chlor, welche es bei der Zersetzung mit Säuren nach den zwei Gleichungen (c) und (d) auszugeben im Stande ist. Es ist daher bei den Processen, zu denen Chlorkalk herbeigezogen werden muss, nothwendig, seinen Wirkungswerth festzustellen; im Handel findet man alle Abstufungen von 10 bis 33 pC activen Chlors.

Die Bestimmung desselben kann in manigfaltiger Weise durch massanalytische Methoden geschehen; alle gründen sich auf die oxydirende Wirkung des Chlors, das durch Säure frei gemacht wird.

Eisenvitriol wird z. B. durch Chlor bei Gegenwart von Schwefelsäure in Ferrisulfat umgewandelt:



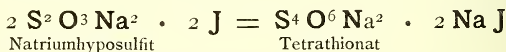
$$\text{(e)}\quad \underset{\text{Eisenvitriol}}{2\,S\,O^4\,Fe} \cdot S\,O^4\,H^2 \cdot 2\,Cl = 2\,H\,Cl \cdot \underset{\text{Ferrisulfat}}{(S\,O^4)^3\,Fe^2}$$

2 Mol. Eisenvitriol (mit Berücksichtigung des Krystallwassers) = 556 Gewichtstheile setzen also 71 Gewichtstheile Chlor voraus. Würde eine Sorte Chlorkalk z. B. 25 pC Chlor auszugeben im Stande sein, so genügen 4 × 71 = 284 Th. der Waare, um alles Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen. Man

reibt diese Menge des zu prüfenden Chlorkalkes mit Wasser an, bringt verdünnte Schwefelsäure mit 556 Th. oxydfreien Eisenvitriols in eine Flasche, giesst den Chlorkalkbrei dazu, verschliesst und schüttelt. Nach einiger Zeit öffnet man und findet zunächst schon die Mischung nach Chlor riechend, wenn der Chlorkalk etwas mehr als 25 pC Chlor abgegeben hatte. Dann zeigt sich auch das Filtrat, aus welchem man das Chlor zuerst verjagt, frei von Ferrosalz, wird also durch Ferridcyankalium nicht gefällt und durch Chamäleonlösung bleibend roth gefärbt. War die zu prüfende Chlorkalksorte geringhaltiger, so ist noch Ferrosalz (Vitriol) unverändert übrig geblieben und dessen Bestimmung vermittelst Chamäleonlösung (siehe Kaliumpermanganat) nach den Regeln der volumetrischen Analyse leicht ausführbar.

Da es für pharmaceutische Zwecke meistens darauf ankommt, einen Chlorkalk zu haben, der nicht weniger als 25 oder doch 20 pC Chlor enthält, so kann die obige Prüfung ohne weiteres genügen. Man beginnt damit, eine gute Durchschnittsprobe der Waare herzustellen und wiegt von derselben z. B. $5_{,68}$ g ab, welche $11_{,12}$ g Eisenvitriol entsprechen und ferner $1_{,96}$ g Schwefelsäure SO^4H^2 erfordern, welche letztere in 12 g officineller verdünnter Schwefelsäure von $1_{,115}$ sp. G. enthalten sind. Erweist sich das Filtrat nach der Zersetzung frei von Ferrosalz, so ist der Chlorkalk in obigem Sinne zulässig, weil mindestens 25 pC Chlor gebend. Für alle pharmaceutische Zwecke dürfte aber auch ein Chlorkalk von nur 20 pC vollkommen ausreichen. $5_{,68}$ g eines solchen würden dann nur $8_{,897}$ g Vitriol in Ferrisulfat überführen.

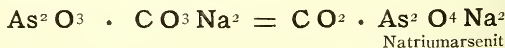
Ein anderes Verfahren gründet sich darauf, dass man den Chlorkalk mit Wasser anreibt, überschüssige Jodkaliumlösung zusetzt und durch Salzsäure das Chlor frei macht, wodurch sofort eine entsprechende Menge Jod abgeschieden wird. Diese wird durch titrirte Auflösung von Natriumhyposulfit (§ 220) gemessen, indem man von derselben so lange zusetzt, als sie noch entfärbt wird. Das Natriumsalz zersetzt sich nämlich mit Jod in folgender Art:



$$2\,S^2O^3Na^2 \cdot 2\,J = S^4O^6Na^2 \cdot 2\,NaJ$$

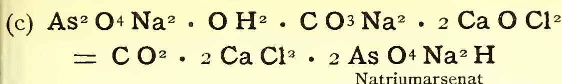
Natriumhyposulfit — Tetrathionat

Die genaueste Methode beruht auf der Oxydation des in Soda gelösten Arsenigsäure-Anhydrids zu Arsensäure vermittelst des Chlorkalkes:



$$As^2O^3 \cdot CO^3Na^2 = CO^2 \cdot As^2O^4Na^2$$

Natriumarsenit



$$\text{(c)}\ As^2O^4Na^2 \cdot OH^2 \cdot CO^3Na^2 \cdot 2\,CaOCl^2 = CO^2 \cdot 2\,CaCl^2 \cdot 2\,AsO^4Na^2H$$

Natriumarsenat

ıch diesem als PENOT's Methode bekannten Verfahren ehntelnormallösung der arsenigen Säure hergestellt, indem ıan 4,95 g des Anhydrids As^2O^3 mit 24 g Soda und Wasser kocht und die klare Auflösung nach dem Er- auf 1 Liter bringt. Dieselbe wird nach der obigen ıng (c) durch Chlorkalk zu Arsenat oxydirt. Man setzt ewogenen Menge der Waare die Arsenitlösung zu, bis n einigem Ueberschusse vorhanden ist, was vermittelst Papierstreifens erkannt wird, der mit Jodkalium und kleister getränkt ist. Lässt man von Zeit zu Zeit einen n der Mischung auf das Papier fallen, so entsteht ein Flecken von Jodstärke, so lange noch Chlorkalk vor- ist. Nachdem derselbe vollständig in Chlorcalcium gangen, wird durch die Flüssigkeit kein Jodkalium mehr :, also kein blauer Flecken mehr hervorgerufen. Es kommt ch darauf an, den Ueberschuss an Arsenit, der vom alk nicht mehr oxydirt wurde, zu messen.

ın gibt etwas Stärkelösung zu, hierauf eine titrirte Auf- von Jod in Jodkalium. Die arsenige Säure geht in ıure über, indem Jodnatrium entsteht, also keine Jod- gebildet wird. Diese tritt erst ein, wenn alle arsenige oxydirt ist. Die Zahl der Cubikcentimeter Jodlösung, hierzu verbraucht wird, entspricht der überschüssigen en Säure. Abgezogen von der im ganzen verwendeten ›sung ergibt also diese letztere Zahl die Menge des Na- senites, welches zur Reaction c. erforderlich war, und len Chlorgehalt des Chlorkalkes.

schichte. Die bleichende Wirkung des Chlors, 1774 zu- ı SCHEELE hervorgehoben, wurde 1785 von BERTHOLLET ssen verwerthet und seit 1789 werden in Paris Unter- säure-Salze der Alkalien zum Bleichen verwendet (siehe tron § 218). In England ersetzte man das Kali und durch Kalk und Baryt; 1799 errichtete TENNANT zu bei Glasgow die erste Chlorkalkfabrik. 1817 fand ıparat Aufnahme in der schwedischen Pharmacopöe.

§ 261. GYPS. — CALCIUM SULFURICUM.

Vorkommen. Calciumsulfat findet sich sowohl als *Gyp* wie auch wasserfrei als *Anhydrit* sehr häufig in grossen, de ben, faserigen oder krystallinischen Massen in den versch densten geologischen Formationen und tritt auch in isolirte gut ausgebildeten Krystallen auf. Da das wasserfreie Sulfat se geneigt ist, Wasser aufzunehmen, so sind im ganzen die A lagerungen von Gyps weit häufiger, viel umfangreicher u bieten sehr verschiedene Stufen der Reinheit desselben da Feinkörniger, schön durchscheinender Gyps wird als *Alabast* zu Kunstwerken verwendet, grossblätterig und vollkomm durchsichtig heisst er *Fraueneis* oder *Marienglas.* Die Krysta des Gypses gehören in grosser Abwechslung der Formen de monoklinischen System an; reinste Krystalle zeigen ein sp. (von $2{,}_{32}$ bei 0°. In Betreff der Härte hält der Gyps die Mit zwischen Talk und Steinsalz.

Der Anhydrit, auch *Karstenit* genannt, findet sich wenig häufig in gut ausgebildeten Krystallen des rhombischen Syster von nahezu 3 sp. G. und einer Härte, welche der des Flus spates nahe kommt; dagegen werden viele Salzlager von (sehr dünnen „Schnüren“ krystallinischen Anhydrits durchse oder mächtige Stöcke und Schichten desselben wechseln n Steinsalz ab. An andern Stellen, z. B. in den Stassfurter A raumsalzen, ist Calciumsulfat im *Polyhalit* $(S\,O^4\,Ca)^2 + S\,O^4$ M $+ S\,O^4\,K^2 + 2\,O\,H^2$ und im *Glauberit* $S\,O^4\,Ca + S\,O^4\,Na^2$ a gelagert. In den höhern Regionen der Salzlager pflegt nic mehr Anhydrit, sondern Gyps vorhanden zu sein.

Sehr viele Gewässer enthalten Gyps und sind dadur befähigt, auf Gesteine, besonders auf verwitternde Silicate d Alkalimetalle, weit stärker zersetzend einzuwirken, als rein Wasser.

Aus angemessen verdünnten Calciumsalzen werden dur Sulfate oder freie Schwefelsäure Gypskryställchen niede geschlagen, aus concentrirteren Lösungen amorpher Gyps.

Darstellung. Für pharmaceutische Zwecke kommt haup sächlich der entwässerte Gyps in Betracht. Die Technik ste an denselben sehr verschiedene Anforderungen, welchen d wechselnde Beschaffenheit des in grossem Masstabe gebrannte Gypses entspricht.

Ein namentlich zu chirurgischer Verwendung dienlich Calciumsulfat wird daher besser erhalten, indem man möglich reinen und fein gesiebten Gyps nur eben bis zu Temperatur

, bei denen er das Wasser bis auf einen geringen Rest . In ruhender Luft genügt dazu eine Temperatur von während die Entwässerung in einem Strome trockener chon bei 90° bis 100° erfolgt. Das Brennen des Gypses ich in einem offenen Kessel unter Umrühren ausführen; hreitet man nicht wesentlich 150° bis 160°, so bleiben 4 bis 5 pC Wasser gebunden, aber das Product entspricht allen Anforderungen und büsst bei stärkerem Brennen ald die Fähigkeit ein, mit Wasser rasch zu erstarren.

usammensetzung.

			wasserfrei			
SO^4	96		SO^3	80	58,8	
Ca	40	oder	CaO	56	41,2	
SO^4Ca	136			136	100,0	

wasserhaltig	SO^4Ca	136	79,1
	$2\,OH^2$	36	20,9
	$SO^4Ca + 2\,OH^2$	172	100,0

igenschaften. Gebrannter gesiebter Gyps ist ein leicht liches, amorphes Pulver von 2,7 bis 2,8 sp. G., welches 00° ab das möglicherweise noch vorhandene Wasser ver- Vor dem Löthrohre, nicht leicht in der einfachen Gas- e, lässt sich das Calciumsulfat zu einer leuchtenden, nach rkalten undurchsichtigen Masse von alkalischer Reaction lzen. Bei Luftabschluss mit Kohle, Kohlenoxydgas oder ischen Stoffen geglüht, liefert es Schwefelcalcium.

as Verhalten des gebrannten Gypses zu Wasser ist sehr ieden je nach dem Grade der Erhitzung, welcher er aus- t worden war. Hatte diese 150° nicht überstiegen, so er unter nicht sehr starker Wärmeentwickelung rasch hlende Menge Wasser auf und erstarrt zu festem Hydrat er ursprünglichen Zusammensetzung, welches eine durch- lich 1 pC betragende Linear-Ausdehnung, das sogenannte en", erkennen lässt. Wird der gebrannte Gyps mit mehr seines Gewichtes Wasser angerieben, so vermag er in uffallender Weise, je nach der Art des Brennens, wech- Mengen desselben zu binden. Das Wasser bildet anfangs m zunächst entstehenden amorphen Hydrate einen Brei, r nach und nach von Kryställchen durchsetzt wird, die r noch übrigen Gypslösung, sofern nicht allzu viel Was- nommen wurde, endlich eine feste Masse liefern. Die- zeigt mit grosser Schärfe die Umrisse der Räume, in

welchen die Erstarrung vor sich geht, und dient daher in de Kunst und Technik zum Abformen oder Abgiessen der ve schiedensten Gegenstände. Weniger feine, oft Carbonat en haltende Gypssorten werden mit Zusatz von Sand als Mört und Verputz gebraucht, mit Leimwasser angerührter feiner Gyp zu Stuccatur-Arbeiten, stark gebrannter Gyps auch als Zusat zu Cementen.

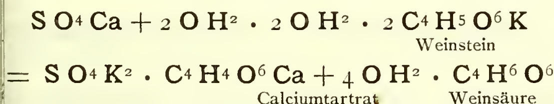
Die oben angedeuteten Eigenschaften des Gypses, welch ihn zu manchen Verwendungen geschickt machen, werden nicl entwickelt oder doch vermindert, wenn man ihn bei Tempera turen über 250° brennt. Alsdann verhält er sich dem Anhy drit ähnlich, nimmt nur äusserst langsam Wasser auf und er starrt erst nach Wochen zu einer etwas glänzenden Masse vo deutlich krystallinischer Beschaffenheit, grösserer Härte un Dichtigkeit als der Gypsguss, welcher mit schwach gebrannter Gypse erhalten wird. Man kann also je nach Bedarf das Er starrungsvermögen des Gypses abändern, indem man ihn be geeigneten Temperaturen entwässert. Ausserdem lässt sich di Erhärtung noch durch bestimmte Zusätze ebenfalls verlang samen oder beschleunigen und die Härte erhöhen; in ersteren Sinne wirken z. B. Leim, Glycerin, Schleim der Eibischwurze oder des Carrageens, Alaun, während sogar ungebrannter Gyp mit 3 bis 5 Th. gesättigter Auflösung von Kaliumsulfat seh rasch erstarrt, indem sich das Doppelsalz $SO^4Ca + SO^4K^2 + OH$ bildet. Dieses entsteht bei Anwendung von gebranntem Gyps augenblicklich; ähnlich wirkt Magnesiumsulfat. Andere Sulfate verlangsamen oder verhindern das Erstarren des Gypsbreies Aus der Luft zieht der gebrannte Gyps ebenfalls allmählich das Krystallwasser an, zerfällt aber dabei vielmehr pulverig, als dass er Erhärtung zeigte.

Das wasserhaltige Calciumsulfat bedarf bei Temperaturen zwischen 30 und 40° zur Auflösung 360 bis 370 Th. Wasser. Von kälterem sowohl als von heissem Wasser wird es in etwas geringerer Menge aufgenommen; bei 0° sind 415, bei 99° ungefähr 450 Th. Wasser nöthig, um 1 Th. $SO^4Ca + 2OH^2$ aufzulösen. Eine Lösung mit dem höchsten Gehalte bildet sich nur bei anhaltendem Schütteln und längerer Digestion des Gypses mit Wasser; bei kürzerem Zusammenschütteln desselben mit wenig Wasser entstehen übersättigte Lösungen, welche nach dem Filtriren etwas Gyps auskrystallisiren lassen. Beim Eindampfen von Gypslösungen scheiden sich Kryställchen des gewöhnlichen Salzes ab; nur unter höherem Drucke ist die Verbindung $(SO^4Ca)^2OH^2$ zu erhalten. Durch die Gegenwart von Salzen, welche unter Umtausch leichter lösliche Verbindungen liefern können, wird die Löslichkeit des Gypses erhöht,

z. B. durch Chlorüre und Nitrate der Alkalimetalle und des Magnesiums, nicht so sehr durch Sulfate. In gesättigter Kaliumsulfatlösung ist Gyps weniger löslich, als in Wasser, weil sich das schon erwähnte Doppelsalz bildet, dem allerdings durch Auswaschen allmählich das Kaliumsulfat entzogen werden kann. Auffallend leicht löst sich der Gyps in schwach erwärmter, gesättigter Auflösung des Natriumhyposulfits (§ 220), indem das Salz $SO^3SCa + 6OH^2$ sich schon im gleichen Gewichte Wasser aufzulösen vermag; das entsprechende Strontiumsalz löst sich in 6 Th. Wasser, aber das Baryumthiosulfat (Hyposulfit) ist nur wenig löslich, daher Baryumsulfat von Natriumhyposulfit sehr spärlich aufgenommen wird.

Ebenso werden sowohl Gyps als Strontiumsulfat, nicht aber Baryumsulfat, in Carbonate umgewandelt, wenn man sie mit Alkalicarbonaten, am besten Ammoniumcarbonat und Wasser digerirt; namentlich bei Siedhitze erfolgt die Umsetzung der ersteren vollständig.

Von practischer Wichtigkeit sind die Vorgänge, welche bei der Berührung des Gypses mit Tartraten eintreten. Die Hälfte der Weinsäure des Weinsteines z. B. wird gegen Schwefelsäure ausgetauscht, wenn man Gyps in den Wein einrührt, ein Verfahren („Plâtrage“), welches in Frankreich üblich ist:



$$SO^4Ca + 2OH^2 \cdot 2OH^2 \cdot \underset{\text{Weinstein}}{2C^4H^5O^6K}$$

$$= SO^4K^2 \cdot \underset{\text{Calciumtartrat}}{C^4H^4O^6Ca} + 4OH^2 \cdot \underset{\text{Weinsäure}}{C^4H^6O^6}$$

Obwohl hierbei Weinsäure in Form des schwer löslichen Calciumsalzes beseitigt wird, bleibt doch die Acidität des Weines dieselbe; nach wie vor wird dieselbe durch 1 Mol. Weinsäure oder durch die entsprechende Menge der von ihr aus dem Kaliumsulfat wieder verdrängten Schwefelsäure dargestellt. Theilweise Abstumpfung der Säure kann eintreten, wenn der Gyps, wie es häufig der Fall ist, Carbonat enthält. (Vergl. weiter Darstellung der Weinsäure § 49.)

Auch die Anwendung des Gypses zur Düngung, besonders des Klees, beruht auf der zwischen demselben und Alkalisalzen der Ackerkrume eintretenden Wechselwirkung, wodurch die Verbreitung der Alkalien sehr erleichtert wird.

Prüfung. Wo es nur auf die Erhärtungsfähigkeit des Gypsbreies ankommt, werden 2 Raumtheile des gebrannten Gypses mit 1 Raumtheil Wasser angerührt, worauf die Erhärtung in einigen Minuten erfolgen muss. Zu manchen andern Zwecken ist es erforderlich, dass der Gyps frei von Carbonat

und Schwefelcalcium sei; letzteres entsteht sehr leicht, wenn d
Gyps beim Brennen mit dem Brennmaterial oder mit Kohle
oxyd in Berührung kommt oder von vornherein unrein war.

Geschichte. Der Name Gypsos (ἡ γύψος) findet sich scho
offenbar für Calciumsulfat, aber auch wohl für Kreide, im I
Jahrhundert vor Chr. bei TTEOPHRAST. Die Veränderunge
welche der Gyps durch das Brennen erleidet, waren schon i
Alterthum aufgefallen und wurden mit denen verglichen, welc
der Kalkstein erfährt, so dass man die Verwandtschaft beid
Minerale schon damals ahnte. Doch wurde genauere Erkenn
niss erst 1746 durch POTT angebahnt und MARGGRAF bewi
1750, dass der Gyps aus Schwefelsäure und Kalk besteh
was schon 1711 beiläufig von ALLEN erkannt worden wa
Das Erhärten des Gypses mit Wasser erklärte erst LAVOISI
befriedigend.

Die von den Alten für Gyps und andere glänzende Min
rale gebrauchte Bezeichnung *Selenit* war bis zu Anfang unser
Jahrhunderts für Gyps gebräuchlich.

§ 262. CALCIUMPHOSPHAT. — CALCIUM PHOSPHORICU

Vorkommen. Calciumphosphat ist im Mineralreiche u
in der organischen Natur sehr verbreitet. Es findet sich der
mehr oder weniger rein als *Phosphorit* in manchen Gegend
in so grosser Menge, dass es als Düngemittel ausgebeutet wir
Der oft sehr gut in Formen des hexagonalen Systems krysta
lisirte *Apatit* ist Calciumphosphat, verbunden mit Fluorcalciu
worin das Fluor auch zum Theil durch Chlor vertreten wir

Das Knochengerüste der Wirbelthiere ist aus unorganisch
Stoffen aufgebaut, welche von 30 bis 40 pC organischer Su
stanz, hauptsächlich Knorpel, begleitet sind. Die ersteren pf
gen bei grössern Knochen 80 bis 90 pC Calciumphospha
$(PO^4)^2 Ca^3$ neben geringen Mengen von Magnesiumphospha
Calciumcarbonat und Fluorcalcium zu enthalten, so dass durc
schnittlich mehr als die Hälfte des Gewichtes der unveränderte
Knochen auf phosphorsaures Calcium fällt.

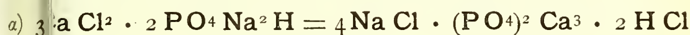
In manchen der wichtigsten Nährpflanzen sind Phospha
reichlich vorhanden, ganz vorwiegend z. B. in der Asche d
Getreidekörner und der Hülsenfrüchte; allerdings tritt hier d
Calciumphosphat meistens neben dem Kaliumphosphat sehr z

Das Phosphat $PO^4CaH + 2OH^2$ findet sich auskrystal-
ı Marke der gewaltigen Stämme der *Tectona grandis* L
ıaceae), dem indischen Tekholze.

e Organe mancher Thiere liefern phosphatreiche Asche
anche thierische Abscheidungen bestehen aus Calcium-
at. Im Guano der Antillen, wie auch in Phosphorit
n Krusten und monoklinische Krystalle des hiernach
ebenen Salzes B. vor, der *Brushit* der Mineralogen, von
G.

ırstellung. Durch Umsetzung löslicher Calciumsalze mit
aten können folgende Verbindungen entstehen: A. das
amorpher Niederschlag zu erhaltende Salz $(PO^4)^2Ca^3$,
in Säuren, nicht in Wasser löslichen Krystalle PO^4CaH
H^2, und C. zerfliessliche auch in Wasser lösliche Blätt-
$PO^4)^2CaH^4$.

ird neutrale Chlorcalciumlösung mit Natriumphosphat
vermischt, so verschwindet, besonders bei Ueberschuss
stern, die alkalische Reaction des Natriumsalzes und die
keit wird sauer:



$$\alpha)\quad 3\,aCl^2 \cdot 2\,PO^4Na^2H = 4\,NaCl \cdot (PO^4)^2Ca^3 \cdot 2\,HCl$$

ıs Salz A wird alsbald durch die Säure grösstentheils in
übergeführt:

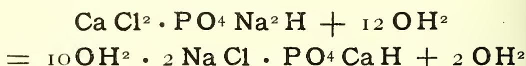


$$\beta)\quad (PO^4)^2Ca^3 \cdot 2\,HCl = CaCl^2 \cdot 2\,PO^4CaH$$

e Flüssigkeit bleibt jedoch sauer, sei es, dass ein Theil
zsäure sich der Reaction (β) entzieht, sei es, dass Phosphor-
rei wird. Der Niederschlag ist gallertartig und lässt
cht gut auswaschen und trocknen. Man erhält aber das
in glänzenden, rasch zu Boden sinkenden Flittern, wenn
e Chlorcalciumlösung mit etwas Essigsäure ansäuert und
ich Natriumphosphat zusetzt. Der zuerst entstehende
ırtige Niederschlag löst sich beim Umrühren wieder auf;
viederholtem Zusatze von Phosphat bleibt die Flüssigkeit
trübe und lässt nun sehr bald die Krystalle fallen. Er-
Zusatz von Natriumphosphat zu der klar abgegossenen
keit liefert wieder einen zunächst amorphen, bald jedoch
lisirenden Niederschlag. Uebersättigt man das letzte
mit Ammoniak, so fällt das Salz A heraus, welches
Digestion mit wenig Essigsäure grösstentheils in B ver-
t werden kann.

a das krystallisirte Calciumphosphat B am leichtesten
ı erhalten ist und auch am besten aussieht, so hat dieses

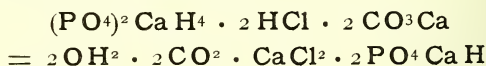
vorzugsweise in den Pharmacopöen Aufnahme gefunden. U dasselbe darzustellen, kann man z. B. 20 Th. Kreide od besser reinen Kalkstein in einer nicht völlig hinreichende Menge Salzsäure, z. B. in 50 Th. officineller Säure auflöse welche 25 pC H Cl enthält. Das in der Lösung selten fehlen Eisen führt man durch Digestion mit ein wenig Chlorkalk Ferrichlorid über und fällt es als $Fe^2(OH)^6$. 50 Th. Salzsäu entsprechen 19 Th. Chlorcalcium, und diesen 61 Th. Natriun phosphat, sofern man die Gleichung



$$CaCl^2 \cdot PO^4Na^2H + 12\,OH^2 = 10\,OH^2 \cdot 2\,NaCl \cdot PO^4CaH + 2\,OH^2$$

zu Grunde legt. Man versetzt die in angegebener Weise m wenig Essigsäure angesäuerte Chlorcalciumlösung allmählic mit dem in 300 Th. warmen Wassers gelösten Natriumsal: sammelt die Krystalle des Calciumphosphates, sobald jede Po tion krystallinisch geworden, lässt sie rasch abtropfen un wascht sie nach und nach mit wenig kaltem Wasser ab, bi dasselbe sich frei von Chlornatrium erweist und lässt die Kry stalle sofort in gelinder Wärme in dünner Schicht trockne

Durch Auflösen von Knochenasche in Salzsäure un Fällung mit überschüssigem Ammoniak erhält man ein Hydra des Salzes A, welches von einzelnen Pharmacopöen aufgenom men worden ist. Nach dem Trocknen bei 100° ist es wasse frei. — Verwendet man Salzsäure von ungefähr 1,14 sp. Gew und sättigt dann in der Wärme mit Kreide, so krystallisirt bei Erkalten das Monocalciumphosphat heraus:



$$(PO^4)^2CaH^4 \cdot 2\,HCl \cdot 2\,CO^3Ca = 2\,OH^2 \cdot 2\,CO^2 \cdot CaCl^2 \cdot 2\,PO^4CaH$$

Die abtropfende Mutterlauge liefert bei weiterem Eindampfe noch mehr Krystalle; dieselben werden mit wenig Wasser ab gewaschen und die abfliessende Flüssigkeit zum Kochen er hitzt, wodurch aufs neue Phosphat abgeschieden wird.

Natriumphosphat wirkt auf fein gepulverte Kreide einiger massen schon in der Kälte:



$$2\,PO^4Na^2H \cdot 3\,CO^3Ca = 2\,CO^3NaH \cdot CO^3Na^2 \cdot (PO^4)^2Ca$$

Zusammensetzung des Salzes B.

PO^4	95		P^2O^5	142	73,8
Ca	40		2 CaO	112	
H	1	oder			
2 OH^2	36		5 OH^2	90	26,2
$PO^4CaH + 2OH^2$	172	**2 ($PO^4CaH + 2OH^2$)**		344	100,0

Dieser Formel entspricht das Salz nur wenn es in angegebener Weise gewonnen wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Fällung mit Weingeist wird es verändert. Auch das Salz A erleidet durch kochendes Wasser Zersetzung.

Eigenschaften. Das Phosphat B bildet rhombische Tafeln von saurer Reaction, welche schon nach einem Tage bei öfterem Schütteln mit kaltem Wasser trübe werden und phosphorsäurereicheres Salz an dieses abgeben, während ein calciumreicherer Rückstand bleibt. Noch rascher erfolgt die Zersetzung durch kochendes Wasser. In anorganischen Säuren, auch in schwefeliger Säure löst es sich, sofern dieselben lösliche Calciumsalze bilden; organische Säuren, selbst Eisessig, sind nur von geringer Wirkung. Alkalien und Alkalisalze entziehen dem Phosphate Phosphorsäure. Bei sehr anhaltendem Kochen mit gesättigter Salmiaklösung geht es allmählich in Lösung. In gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehend oder tagelang bei 100° im Luftbade verweilend verliert es kein Wasser; vor dem Löthrohre, nicht in der einfachen Gaslampe, schmelzen die Krystalle ruhig zu einer sehr zähflüssigen, nach dem Erkalten trüben, grösstentheils aus Pyrophosphat $P^2O^7Ca^2$ bestehenden, nicht auf befeuchtetes Lakmuspapier reagirenden Masse. Dieses Pyrophosphat lässt sich mit OH^2 krystallisirt erhalten, wenn Chlorcalcium durch Natriumpyrophosphat gefällt und der Niederschlag in schwefeliger Säure gelöst wird. — Das Salz C bläht sich schon in der einfachen Glasflamme auf, schmilzt zu einer beweglichen Flüssigkeit und bleibt nach dem Erkalten und Erstarren durchsichtig.

Prüfung. Das Calciumphosphat B muss mit Salpetersäure ohne Brausen eine Lösung geben, welche frei von Chlor, Schwefelsäure, Magnesia und Eisen sein soll. Der Glühverlust darf sich nicht weit von 26 pC entfernen. Mit Silberlösung befeuchtet färbt sich das Präparat gelb; nach dem Glühen müsste durch Silber keine Gelbfärbung mehr eintreten, doch gelingt es nicht leicht die Umwandlung in Pyrophosphat so vollständig zu erreichen, dass das geschmolzene Salz mit Silberlösung unge-

färbt bleibt. In Essigsäure löst sich das Calciumphosphat zwa nicht erheblich auf, gibt aber doch schon in der Kälte so viel a dieselbe ab, dass im Filtrate durch Oxalsäure und Ammonia reichliche Niederschläge entstehen. Beim Schütteln mit Schwefe wasserstoff darf das Salz sich auch nach Zusatz von Ammo niak nicht verändern. — Das amorphe Salz A ist nach de Trocknen bei 100° wasserfrei und färbt sich vor und nach de Glühen gelb, wenn es mit Silbernitrat übergossen wird.

Geschichte. Gebrannte Knochen, besonders Elfenbeinasch (Spodium), Hirschhornasche, auch Excremente des Hunde „Album graecum s. Magnesia animalis", waren in der älte Pharmacie gebräuchliche Formen des phosphorsauren Calcium künstlich dargestelltes Phosphat A und B erst seit ungefäh 1820 (vergl. Geschichte der Phosphorsäure).

§ 263. CALCIUMCARBONAT. — CALCIUM CARBONICUM.

Vorkommen. Kohlensaurer Kalk ist im Mineralreiche, w in der organischen Natur sehr verbreitet. Die Kalkgebirg bieten denselben in den verschiedensten Stufen der Reinhe amorph oder krystallisirt, dar, und die Gewässer lösen ei ihrem Kohlensäuregehalte entsprechend erhöhte Menge Calciu carbonat auf. Derartiges Wasser gibt microscopische Rhor boëder des Carbonates, wenn man einige Tropfen davon a dem Objectträger langsam verdunsten lässt. Der reinste *islä dische Doppelspat* bildet grosse, völlig klare, leicht spaltba Rhomboëder von $2{,}_{72}$ spec. Gew., auch die anderen zahllos Formen des Kalkspates gehören der hemiëdrischen Reihe d hexagonalen Systems an. Während das rhomboëdrische Kal carbonat mit Natriumnitrat isomorph ist, findet es sich ausserde als nicht eben häufiges Mineral, *Aragonit*, sowie auch als Pr duct thierischer Thätigkeit, in Prismen des rhombischen Systen von $2{,}_{95}$ sp. G., welche mit denen des Kaliumnitrates überei stimmen. Krystallinisches, nicht durchsichtiges Calciumcarbon von grösserer oder geringerer Reinheit stellen die verschieden *Marmorarten* vor. *Kreide* und *Corallen* sind unter Mitwirkur von Meeresthieren geformte Abscheidungen von nicht krystal sirtem Calciumcarbonat. Die Schalen der Vogeleier, Schild und Schalenhäute der Crustaceen und Mollusken bestehen vo wiegend aus Calciumcarbonat, welches hingegen im Knoche gerüste der Wirbelthiere neben dem Phosphat sehr zurücktrit

Manche Pflanzen bieten Ausscheidungen von Calciumcarbonat besonders an der Oberfläche der Blätter dar; im Pflanzengewebe selbst kommen sehr häufig Krystalle von Calciumoxalat vor, aber nicht Carbonat.

Darstellung. In früheren Zeiten waren als Calciumcarbonat gebräuchlich die Knochenschuppe der Sepia officinalis L., *Os Sepiae*, die *Austerschalen*, die Polypenstöcke von Madrepora oculata L, Corallium rubrum L und anderen *Corallen*, die Concretionen, welche sich neben dem Magen des Flusskrebses bilden, die sogenannten *Krebsaugen* oder Krebssteine, die Kalkconcretionen des Badeschwammes unter dem Namen *Lapis spongiarum.*

Heutzutage fällt man zu pharmaceutischen Zwecken reines Calciumcarbonat durch Soda oder Ammoniumcarbonat aus Chlorcalcium. Wenn das letztere Eisen und Phosphate in Lösung hält, so oxydirt man das Eisen durch etwas Chlorkalk zu Ferrisalz und schlägt so zugleich Eisenoxydhydrat und Calciumphosphat nieder. Das Filtrat gibt nach Zusatz alkalischer Carbonate bei gewöhnlicher Temperatur einen flockigen oder gallertartigen Niederschlag, welcher, in der Flüssigkeit einige Zeit verweilend, sich in microscopische Kalkspatkryställchen verwandelt. Fällt man sehr verdünnte Kalklösungen in der Kälte, oder concentrirtere in der Wärme, so bilden sich Aragonitkrystalle, welche sich gut absetzen und leicht ausgewaschen werden können. Auch mancherlei Beimengungen veranlassen den kohlensauren Kalk in Aragonitform aufzutreten, doch geht er leicht, besonders in feuchtem Zustande, in die Rhomboëderform über, welche sich als die weit beständigere erweist.

Es ist nicht ganz leicht, auf diese Art vollkommen reines, alkalifreies Calciumcarbonat zu erhalten; besser gelingt es, indem man gelöschten Kalk mit nicht überschüssigem Ammoniumnitrat digerirt:



$$Ca(OH)^2 \cdot 2\,NO^3NH^4 = 2\,OH^2 \cdot 2\,NH^3 \cdot (NO^3)^2Ca$$

Leitet man Kohlensäure in das ammoniakalische Calciumnitrat, so fällt körniges Calciumcarbonat nieder und Ammoniumnitrat wird wieder hergestellt.

Zusammensetzung.

CO^2	44	oder	C	12
CaO	56		3 O	48
			Ca	40
CO^3Ca	100			100

Eigenschaften. Das auf die letztere Art gefällte Calciun carbonat ist ein amorphes oder undeutlich krystallinisches Pulve von $2{,}71$ sp. G. Vollkommen ausgewaschenes Calciumcarbon ertheilt sorgfältig bereiteter Lakmustinctur blaue Färbung; der Glühhitze verliert es leicht Kohlensäure, besonders wer zugleich Luft oder ein Dampfstrom darüber geführt wird. I geschlossenem eisernen Rohre oder auch nur dicht im Tieg eingestampft lässt sich der kohlensaure Kalk ohne oder fa ohne Verlust von Kohlensäure schmelzen und erstarrt bei Erkalten marmorartig. Bei Gegenwart von Kohle liefert da Calciumcarbonat in starker Glühhitze Kohlenoxyd und Kohle säure.

Durch Wasser wird selbst bei anhaltendem Kochen keir Kohlensäure ausgetrieben; das Wasser vermag nur so wen Calciumcarbonat aufzulösen, dass 1 Liter bei der Verdampfun höchstens 36 mg zurücklässt. Die Gegenwart von Ammonial salzen erhöht das Lösungsvermögen des Wassers infolge Un setzung, namentlich wenn frisch gefälltes amorphes Calciun carbonat mit Ammoniaksalzen digerirt wird, deren Säuren m dem Calcium leichter lösliche Salze liefern.

Wenn man Kalkwasser der langsamen Verdunstung au setzt, so verwandeln sich in niedriger Temperatur die anfang (vergl. bei Calciumoxyd § 173) ausgeschiedenen Krystall $Ca(OH)^2$ in wasserhaltiges Salz $CO^3Ca + 5OH^2$ oder vie leicht $CO^3Ca + 6OH^2$, welches ebenfalls in Rhomboëdei krystallisirt. Dieselben bilden sich auch beim Einleiten vo Kohlensäure in Auflösungen von Zuckerkalk oder wenn ein G menge von 1 Mol. frisch gefälltem amorphen Calciumcarbon und 1 Mol. Magnesiumcarbonat in Chlorcalcium aufgelöst wir Bei ungefähr 20° verliert dieses Hydrat sein Krystallwasser un zerfällt zu mattem Pulver.

Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst Calciumcarbona auf, doch nur eine höchstens 3 pro Mille betragende Meng wohl in Form von Monocalciumcarbonat (primäres oder saure Carbonat), welches in festem Zustande nicht dargestel werden kann; bei Gegenwart mancher Salze löst sich dasselb reichlicher in Wasser auf. Dieser Umstand, sowie der Einflus der unter höherem Drucke im Erdinnern wirkenden Kohlen säure bedingt den für die organische und anorganische Natu gleich wichtigen Gehalt des Quellwassers an Calciumcarbonat welches beim Stehen an der Luft in dem Masse als Kalksinter Kalktuff, Stalaktiten, zum Theil krystallinisch niederfällt, al Kohlensäure abdunstet. Die Auflösung des Calciumbicarbonate (Monocalciumcarbonates) ist nicht alkalisch, sondern röthet we

ıs bei Ueberschuss von Kohlensäure Lakmus; die letztere wenig fest gebunden, dass sie nicht nur durch Erwär- sondern auch schon in der Kälte durch einen Luftstrom rieben wird, indem CO^3Ca niederfällt. Durch Abschei- /on Calciumcarbonat aus derartigen Bicarbonat-Auflösun- :heinen besonders in früheren geologischen Zeiträumen Gebirgsbildungen, z. B. die Oolithe, entstanden zu sein. die Bildung der Kesselsteine ist grösstentheils auf dieses ten des Calciumcarbonates und Absatz von Gyps zurück- :n.

us den Auflösungen mancher Salze der Schwermetalle ; das Calciumcarbonat, besonders wenn es noch amorph ucht ist, Metalloxyde oder Hydroxyde abzuscheiden, so anderem aus den Ferrisalzen und denen des Chromoxydes, ıus den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers, nicht aus Sub-)der Cyanid, auch nicht aus Silbernitrat.

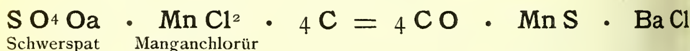
rüfung. Mit dem Calciumcarbonat geschütteltes Wasser akmuspapier nicht verändern, überhaupt daraus von den st geringen Spuren des Carbonates selbst abgesehen, aufnehmen. Mit Essigsäure muss es ohne Rückstand eine farblose Lösung geben, welche auf Magnesia, Thonerde,)xyd, Phosphorsäure zu prüfen ist. Beim Glühen des nates soll ohne Entwickelung empyreumatischen Geruches n weisser Rückstand bleiben, der befeuchtetes Lakmus- stark blau färbt. Die Bestimmung der Kohlensäure lässt ı der bei Kaliumcarbonat angegebenen Art ausführen.

eschichte. Black erkannte 1755 die Zusammensetzung)hlensauren Kalkes, Werner unterschied 1788 den Ara- vom Kalkspat. Dass beide Minerale trotz der Formver- enheit gleich zusammen gesetzt sind, wurde erst 1839 G. Rose über alle Zweifel erhoben. Die geologisch so bedeutungsvolle Thatsache, dass sich das Calciumcar- in einiger Menge in kohlensäurehaltigem Wasser löst, schon 1767 durch Cavendish ermittelt.

XXI. BARYUMSALZE.

§ 264. CHLORBARYUM. — BARYUM CHLORATUM.

Darstellung. Am bequemsten erhält man Chlorbaryum durch Zersetzung des natürlichen Carbonates CO^3Ba, des *Witherites*, vermittelst Salzsäure, aber dieses Mineral kommt nur in geringer Menge vor. Der *Schwerspat* hingegen ist in genügender Reinheit hinlänglich verbreitet, um fabrikmässige Gewinnung von Chlorbaryum und andern Baryumverbindungen zu ermöglichen, besonders in Verbindung mit der Darstellung von Chlorkalk. Die bei dieser Arbeit (§ 259 p. 713) abfallenden Manganchlorürrückstände werden mit Kreide oder besser mit Witherit gesättigt, mit einem Gemenge von fein gemahlenem Schwerspat und Kohle zur Trockne eingedampft und bis zur Erweichung im Flammenofen geglüht:



$$SO^4Oa \cdot MnCl^2 \cdot 4C = 4CO \cdot MnS \cdot BaCl$$

Schwerspat Manganchlorür

Der erkalteten Masse entzieht man das Chlorbaryum durch heisses Wasser und dampft zur Krystallisation ein.

Statt des Manganchlorürs kann auch wasserfreies Chlorcalcium dienen, welchem man noch Aetzkalk zusetzt, um unlösliches Calciumoxysulfuret statt des Schwefelcalciums zu erzeugen, welches letztere zum Theil mit dem Chlorbaryum ausgezogen werden würde.

Auch der Stassfurter Tachhydrit $CaCl^2(MgCl^2)^2 + 12OH^2$ eignet sich zur Verarbeitung des Schwerspates; das Magnesium verbindet sich hierbei nicht mit Schwefel, sondern bleibt als Oxyd zurück.

Zusammensetzung.	Ba	137	56,1
	2 Cl	71	29,1
	2 OH^2	36	14,8
	$BaCl^2 + 2OH^2$	244	100,0

Das Chlorür des Lithiums krystallisirt ebenfalls mit $2OH^2$, die Chlorüre des Calciums, Strontiums und Magnesiums mit $6OH^2$.

Eigenschaften. Das Chlorbaryum krystallisirt in grossen Tafeln des rhombischen Systems von 3,05 sp. G. bei 4°, welche

in gewöhnlicher Temperatur, sondern erst über 50° die des Wassers abzugeben beginnen, das zweite Mol. OH^2 n erst bei 120° entlassen. Rasch erhitzt verknistern die alle nur wenig und schmelzen am Platindraht in der ein- n Gaslampe bald zu einer klaren, nach dem Erkalten en Masse von alkalischer Reaction. Entwässertes Chlor- m nimmt aus der Luft in wenigen Tagen wieder 2 OH^2 ınd erhitzt sich, wenn es mit der entsprechenden Menge er zusammengebracht wird. Im Wasserdampfe geglüht rt es leicht Salzsäure.

Das krystallisirte Salz wird bei 0° von 2,6, bei 15° von bei 100° von 1,3 Theilen Wasser gelöst, nicht von Al- . Die wässerige Auflösung ist neutral, von bitterlichem eschmacke; bei grössern Gaben giftig. Aus concentrirter sung wird das Salz durch starke Salzsäure gefällt, Sal- säure schlägt daraus Baryumnitrat nieder. Der Gasflammme ilt das Chlorbaryum eine grüne Färbung, welche durch ltglas nicht ausgelöscht wird.

Prüfung. Nachdem die Abwesenheit von Schwermetallen estellt ist, versetzt man die Auflösung so lange mit ver- ter Schwefelsäure, bis alles Baryum entfernt ist.

Die durch längeres Stehen geklärte, dann filtrirte Flüssig- wird nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Ammo- oxalat getrübt, wenn Calcium zugegen ist. Bei Abwesenheit Strontium und Calcium dampft man das schwefelsäurehaltige at ein und prüft es auf Magnesium, Kalium und Natrium.

Chlorstrontium $SrCl^2 + 6\,OH^2$ löst sich bei 15° im zwanzig- n Gewichte Weingeist von 0,832 sp. G. auf, so dass man rmittelst desselben dem Chlorbaryum entziehen kann; zün- nan diese Auflösung an, so brennt sie mit rother Flamme.

Baryumnitrat, in regulären Octaëdern oder Combinationen elben mit dem Würfel krystallisirend, wird sich nicht leicht Chlorbaryum beigemengt finden.

Geschichte. In der Nähe von Bologna vorkommender verspat, Bologneserspat, wurde dort seit Anfang des XVII. hunderts durch Glühen mit organischen Substanzen in wefelbaryum verwandelt und dieses seiner phosphoresciren- Eigenschaften wegen als Bologneser Leuchtstein (siehe chichte des Phosphors) beschrieben. Im Schwerspat er- nte MARGGRAF 1750 die Schwefelsäure und GAHN 1775 das Jahr zuvor von SCHEELE entdeckten Baryt. Dieses BERGMAN zuerst als Terra ponderosa bezeichnete Oxyd

empfing 1790 von GUYTON DE MORVEAU den Namen *Barote* ersterer führte Baryumsalze als Reagens auf Schwefelsäure ei Als Heilmittel wurde das Chlorbaryum 1787 von CRAWFOR zuerst benutzt.

XXII. MAGNESIUMSALZE.

---

§ 265. MAGNESIUMCITRAT. — MAGNESIUM CITRICUM.

Darstellung. Man rührt 17 Th. Magnesia alba mit 70 Th heissem Wasser an, trägt nach und nach 25 Th. gepulvert Citronensäure ein, erwärmt im Wasserbade bis Lösung erfolg ist und filtrirt durch ein Filtrum, welches etwas Magnesium carbonat enthält, doch muss die ablaufende Flüssigkeit noc eben säuerlich schmecken, sonst wäre dieses mit Hülfe vo Citronensäure zu erreichen.

Die Salzlösung erstarrt nach einigen Tagen, besonders i der Kälte, zu einem Brei, den man auf einem Filtrum abtropfe und nachher auf Löschpapier an der Luft, zuletzt bei 60° bi 80° trocknen lässt. Die so erhaltene harte undeutlich krystallinische Masse enthält des Wohlgeschmackes wegen eine gering Menge frei Säure (oder saures Salz).

Will man dieses vermeiden, so lässt man das Filtrat in Weingeist fallen, worauf sich das Magnesiumcitrat als schmieriger Absatz ausscheidet, der im Laufe einiger Tage, körnig krystallinisch wird.

Zusammensetzung.

$12\ C$	144				
$10\ H$	10	64,1	oder	Säure	47,0
$14\ O$	224			$Mg\,O$	17,1
$3\ Mg$	72			Wasser	35,9
$14\ OH^2$	252	35,9			
$(C^6 H^5 O^7)^2 Mg^3 + 14\ OH^2$	702	100,0			100,0

Eigenschaften. Das lufttrockene Salz bildet harte aus microscopischen Krystalldrusen bestehende Rinden, welche bei längerem Verweilen in der Wärme bis zu 150° nur 13 Mol.

verlieren und das letzte erst bei 200° entlassen; in der ze verkohlen sie schwach und geben einen an Caramel nden Geruch aus.

is Magnesiumcitrat löst sich in 4 Th. heissen Wassers n zu einer neutralen, vollkommen geschmacklosen Flüssig- lurch Verwendung einer angemessenen Menge Citron- wie z. B. in der obigen Vorschrift, hat man es in der der Auflösung angenehm säuerlichen Geschmack zu ge- d erhält auch sicherer ein lösliches Salz.

i starker Concentration des Magnesiumcitrates entstehen irmere wenig lösliche, basische Salze, welche sich beim pfen oder auch beim Stehen aus den Auflösungen ab- n. Ihre Bildung lässt sich verhindern, indem man das Magne- z mit Citraten der Alkalimetalle zusammenbringt; solche verbindungen bleiben löslich und sind auch gut krystalli- Man mischt zu diesem Zwecke z. B. Magnesiumcar- nit dem dreifachen Gewichte Citronsäure und möglichst Wasser zu einen steifen Brei, den man bei 30° aus- t, worauf 15 Th. dieser Masse, 7 Th. Citronsäure, Natriumbicarbonat (§ 227) und 3 Th. Zucker unter itung mit Weingeist gekörnt werden. Das getrocknete ge ist in verschlossenen Gefässen haltbar, löst sich in klar unter Aufbrausen und entspricht den Anforderungen axis besser als das reine Magnesiumcitrat.

rüfung. Eine Auflösung von Kaliumdichromat in 10 Th. wird beim Schütteln mit dem Salze bald dunkelbraun, die Chromsäure Sauerstoff an die Citronsäure abgibt; in rirter Schwefelsäure lösen sich kleine Proben des Salzes, ass selbst bei Wasserbadtemperatur eine erhebliche ng eintritt. Die Citronsäure ist mit Hülfe der in § 51 und 52 benen Reactionen genauer nachzuweisen und die Ab- eit der Weinsäure darzuthun. Zu letzterem Zwecke wird ncentrirte Auflösung des Präparates nöthigenfalls mit ure angesäuert und Kaliumacetat beigefügt. Bei Gegen- on Weinsäure entsteht eine Trübung oder ein Nieder- von Weinstein. Die mit Ammoniak neutralisirte Auf- ist durch Gypslösung auf Oxalsäure und durch Ammo- rbonat auf Kalk zu prüfen; ferner ist die Abwesenheit hwefelsäure und von Ammoniak in dem Präparate zu n.

ndelt es sich um das reine Magnesiumcitrat, so wäre obe desselben einzuäschern und mit Wasser auszuziehen,

um auf Alkalien zu prüfen; eine zweite Probe dient zur B stimmung des Wassergehaltes.

Geschichte. Nachdem schon andere Pharmaceuten b merkt hatten, dass der bittere Geschmack der Magnesiumsal dem Citrate nicht zukommt, wurde dasselbe in fester Form z erst 1847 durch den Apotheker ROGÉ DELABARRE in Anéz le-Château (Aisne) dargestellt und in die Praxis eingefüh doch scheint er nicht ein Salz von bestimmter Zusamme setzung erhalten zu haben.

§ 266. MAGNESIUMLACTAT. — MAGNESIUM LACTICUM

Vorkommen. Das gelegentlich in Pflanzensäften beo achtete Magnesiumlactat verdankt seine Entstehung vermuthli immer nachträglicher Milchsäuregährung.

Darstellung. 6 Th. milchsaures Calcium (siehe bei Eise lactat § 311) gelöst in 30 Th. kochenden Wassers, vermis man mit 5 Magnesiumsulfat in 30 Th. heissen Wassers, fü etwas Magnesiumcarbonat bei, dampft auf 25 Th. ein und ste das Filtrat zur Krystallisation hin, welche nur langsam v sich zu gehen pflegt. Aus der abgegossenen Mutterlauge lä sich durch Weingeist noch mehr Salz abscheiden, welches dur Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Zusammensetzung.

6 C	72			Säure	63,3
10 H	10	78,9	oder	Mg O	15,6
6 O	96			Wasser	21,1
Mg	24				
$3\ OH^2$	54	21,1			
$(C^3H^5O^3)^2Mg + 3\ OH^2$	256	100,0			100,0

Eigenschaften. Das milchsaure Magnesium bildet leich meist nur microscopische Prismen, welche bei 100° allmähli das Krystallwasser verlieren. In höherer Temperatur bräu sich das Salz ohne zu schmelzen, verkohlt und verglimmt er lich, indem Magnesiumoxyd zurückbleibt. Das Lactat löst sich 30 Th. Wasser von 17° zu einer neutralen Flüssigkeit von se schwach süsslichem Geschmacke. Bei Siedhitze genügen 4 Th. Wa ser zur Auflösung des Magnesiumlactates; die erkaltete Flüssigk wird durch Weingeist nicht sogleich getrübt, obwohl das S

:h in letzterem nicht löslich ist, aber nach kurzem legen
ʟrystallschüppchen des Salzes an die Gefässwandungen.

'on diesem hier allein in Frage kommenden Salze der
ınlichen, bei der Zuckergärung (vergl. Milchsäure § 53)
henden Milchsäure weichen die Magnesiumsalze der andern
äuren nur wenig, besonders durch grössere Löslichkeit
erschiedenen Wassergehalt ab.

Prüfung. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure ange-
muss sich das Salz ohne Brausen und ohne Färbung
er- geruchlosen Flüssigkeit auflösen, welche selbst im
erbade nur langsam, unter geringer Gasentwickelung,
wird; bei lebhafterer Erhitzung tritt Schwärzung ein.
eiss gesättigte wässerige Auflösung prüft man auf Schwefel-
und Zink und mit Ammoniumcarbonat auf Calcium; sie
urch Bleiessig nicht getrübt werden. Eine geglühte Probe
nit Wasser ausgezogen, um in dem jedenfalls schwach
ch reagirenden Filtrate Alkalien nachzuweisen, man über-
sich, dass der Rückstand Magnesia ist.

Geschichte. Das Magnesiumlactat ist seit 1862 in arznei-
Verwendung.

MAGNESIUMSULFAT. — MAGNESIUM SULFURICUM.

Bittersalz, Epsomsalz, Sedlitzer Salz, Sal anglicum.

Vorkommen. Durch Verwitterung von Schwefelkiesen und
siumhaltigen Gesteinen, so wie durch Einwirkung gelöster
: auf letztere entsteht Magnesiumsulfat und sammelt sich
günstigen Umständen in krystallinischer Form mit wech-
m Wassergehalte an, bleibt aber grösstentheils gelöst.

'ie zu Heilzwecken dienenden bittersalzhaltigen Mineral-
ı pflegen ungefähr 1 pC Sulfat SO^4Mg neben Chlor-
sium, Chlornatrium und Sulfaten des Natriums und Ka-
zu enthalten. Solche Bitterwasser sind z. B. die Quellen
psom in Surrey unweit London, Saidschitz, Sedlitz, Püllna
atzer Kreise im nordwestlichen Böhmen, Friedrichshall in
en-Meiningen, Kissingen in Baiern, Hunyadi-Janos in Ofen,
ısdorf in der Schweiz und viele andere.

as Meereswasser enthält ungefähr $0,_1$ bis $0,_3$ pC wasser-
Magnesiumsulfat, weit grössere Mengen finden sich im
ı Meer und Caspimeer.

In vielen der grossen Salzablagerungen ist Magnesiumsulfat, so wie auch Chlormagnesium in ungeheuren Massen vorhanden, so namentlich auch in Stassfurt und Kalusz im südöstlichen Galizien. In Betreff der Zusammensetzung mit dem Bittersalze übereinstimmendes Sulfat findet sich in Leopoldshall und Stassfurt als *Reichardtit* in durchsichtigen, blätterigen Massen von muscheligem Bruche oder körnig-krystallinisch. Weit beträchtlichere Bänke bildet dort jedoch der *Kieserit* $SO^4Mg + OH^2$. Dieses monoklinische, meistens körnige Sulfat von $2{,}_5$ sp. G. zieht, der Atmosphäre dargeboten, allmählich Wasser an, löst sich nur langsam in $2^1/_2$ Th. Wasser auf und gibt dann Krystalle des gewöhnlichen Bittersalzes. In andern Schichten ist das Magnesiumsulfat mit verschiedenen andern Salzen verbunden und bildet so den *Astrakanit* $SO^4Mg + SO^4Na^2 + 4OH^2$ (in 100 Th. $35{,}_9$ SO^4Mg enthaltend), *Schönit* $SO^4Mg + SO^4K^2 + 6OH^2$ ($29{,}_8$ pC wasserfreies Magnesiumsulfat), *Polyhalit* $SO^4Mg(SO^4Ca)^2SO^4K^2 + 2OH^2$ ($19{,}_9$ pC SO^4Mg), *Kainit* $SO^4Mg + SO^4K^2 + MgCl^2 + 6OH^2$ ($24{,}_1$ pC SO^4Mg).

Darstellung. Die grössten Mengen Bittersalz, über $^1/_2$ Mill. Kilogr. jährlich, werden in Stassfurt aus dem Kieserit gewonnen. Man lässt denselben längere Zeit offen liegen, so dass die ihn begleitenden, leichter löslichen Salze durch das Wasser grossentheils weggeführt werden und der Kieserit selbst durch Wasseraufnahme grössere Löslichkeit erlangt. Dieses erfolgt nur langsam; ist man zu rascher Arbeit genöthigt, so wird der rohe ausgewaschene Kieserit durch Glühen anfgelockert, worauf er sich leicht lösen lässt. Die bis zum sp. G. von $1{,}_{26}$ bis $1{,}_{27}$ concentrirte Lauge bringt man in hölzerne Bottiche, in welche man mit Blei beschwerte Fäden hängt; durch gelegentliches Rühren erzielt man die Bildung der vorzugsweise begehrten kleinern Krystalle. Dieselben werden von der Mutterlauge befreit, mit wenig Wasser abgespritzt und bei 20 bis 27° unter fleissigem Umharken getrocknet.

Für die Appretur von Baumwollengeweben, auch wohl für landwirthschaftliche Zwecke, wird ein grosser Theil des Kieserits ausgelaugt, geschlämmt und mit Wasser zusammengestellt, so dass er unter Aufnahme von $6OH^2$ zu Sulfat von der Zusammensetzung des Bittersalzes erhärtet. Dieser „Kieseritstein" wird dann geglüht und enthält 80 bis 90 pC Magnesiumsulfat.

Geringere Mengen Bittersalz werden bei Gelegenheit der Mineralwasserfabrication gewonnen, wenn man Dolomit oder Magnesit durch Schwefelsäure zersetzt. Das selten fehlende Eisen kann durch etwas Chlorkalk oxydirt und sogleich als Hydroxyd ausgefällt werden.

Zusammensetzung.

SO^4	96	$48,_{7}$
Mg	24	
$7\,OH^2$	126	$51,_{13}$
$\mathbf{SO^4Mg + 7\,OH^2}$	246	$100,_{0}$

Eigenschaften. Ruhiger Krystallisation überlassen, tritt dies Sulfat in sehr ansehnlichen Säulen des rhombischen Systems von $1,_{68}$ sp. G. auf; die pharmaceutische Praxis bevorzugt das klein krystallisirte Salz. Bei ungefähr 30° beginnt es in trockener Luft rasch ein Mol. OH^2 zu verlieren, auf 52° erwärmt, zerfällt es sogleich zu krystallinischem Pulver $SO^4Mg + 6\,OH^2$; Krystalle von dieser Formel schiessen auch in der Wärme aus der genügend concentrirten Auflösung an. Ueber 52° erwärmt, gibt das Magnesiumsulfat sehr allmählich noch 4 Mol. OH^2 ab, noch langsamer ein sechstes und bei 100° bleibt endlich $SO^4Mg\,OH^2$; zur vollständigen Entwässerung dieses künstlichen „Kieserits“ ist eine Hitze von mindestens 200° erforderlich. Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert das Bittersalz $5\,OH^2$. Sein Krystallwasser reicht zur Verflüssigung in der Wärme nicht hin; bei 100° in geschlossener Röhre erhitzt, wird das Bittersalz nicht flüssig; ohne Zweifel entsteht hierbei ein wasserärmeres, schwer lösliches Salz. Das wasserfreie Sulfat schmilzt in starker Glühhitze, nicht in der einfachen Gasflamme; nach dem Erkalten erhitzt es sich stark mit Wasser.

Das Bittersalz löst sich in $1,_{4}$ Th. Wasser bei 0°, in $0,_{8}$ bei 20°, in $0,_{15}$ bei 100°; die Bitterkeit dieser Auflösungen, welche Lakmus nicht verändern, verschwindet, wenn man sie bis zu 1 pC. Salzgehalt verdünnt. Salzsäure erhöht das Lösungsvermögen des Wassers für das Bittersalz; von Alcohol wird es nicht aufgenommen.

85 Theile des gepulverten Sulfates in 100 Th. Wasser von 11° eingetragen, bewirken eine Temperaturerniedrigung auf − 3°. Gesättigte, unter 0° abgekühlte Bittersalzlösung erstarrt zu einer mit Eis gemengten Krystallmasse, welche durch vorsichtiges Aufthauen getrennt werden kann; sie entspricht der Formel $SO^4Mg + 12\,OH^2$. Durch allmähliches Eintragen von Bittersalz in kaltes Wasser können übersättigte Lösungen (siehe bei Natriumsulfat § 219) erhalten werden. Aus Lösungen, welche bis zur Ausscheidung von Salz abgedampft und bei 30° bis 40° stehen bleiben, krystallisirt das oben erwähnte monoklinische Salz $SO^4Mg + 6\,OH^2$, oft begleitet von Sulfat mit $5\,OH^2$, aber im Gegensatze zum gewöhnlichen Bittersalze in trüben Tafeln des hexagonalen Systems.

Sättigt man heisse Schwefelsäure von $1,_{7}$ sp. G. mit entwässer-

tem Bittersalz, so bilden sich beim Erkalten hexagonale Krystall des sauren schwer löslichen Salzes $(S O^4)^2 Mg H^2$, welches sic weiterhin in die Verbindung $(SO^4)^4MgH^6 = (SO^4)^2MgH^2 + 2SO^4H$ überführen lässt.

Prüfung. Die Abwesenheit von Schwermetallen, haup sächlich Zink und Eisen, auch von Ammoniumsalzen und Chl rüren ist zunächst zu ermitteln. Um die Sulfate des Natrium und Kaliums aufzufinden, zersetzt man das Präparat mit Kall hydrat, welches durch Auswaschen von Alkali zu befreien is Man reibt 2 g desselben mit gleich viel Bittersalz zusamme und fügt so viel Wasser bei, dass das Gemenge eben noc ziemlich trocken erscheint, worauf man es mit 5 g Weingei wiederholt kräftig schüttelt. Nach einer Stunde fügt man 10 absoluten Alcohol bei, mischt gut und giesst den Brei auf ei Filtrum. Hatte das Bittersalz Alkali enthalten, so ist dasselb als Hydroxyd im Filtrat und darin durch Curcumapapier ode Curcumatinctur zu erkennen. Will man mit rothem Lakmu papier prüfen, so ist das Filtrat zuvor mit Wasser zu verdün nen und der Alcohol zu verjagen.

Die Zerlegung des Bittersalzes kann auch vermittelst Bary wasser erreicht werden; aus dem erwärmten Filtrate wird da Baryum durch Kohlensäure entfernt, worauf ersteres bei Al wesenheit von Alkali Lakmuspapier nicht verändern darf.

Diese Proben sind geeignet, noch ½ pC Glaubersalz z verrathen; die Industrie liefert Bittersalz, welches dieselbe aushält.

Glüht man 2 Th. entwässertes Bittersalz mit 1 Th. Kohlen pulver im bedeckten Porzellantiegel und laugt die Masse m Wasser aus, so färbt sich dasselbe nicht mit Nitroprussid natrium, weil unter diesen Umständen kein Schwefelmagnesium entsteht. Hatte aber das Bittersalz schwefelsaures Natrium ode Kalium enthalten, so zeigt das Filtrat die Reactionen der lös lichen Schwefelmetalle § 244, wird also z. B. auf Zusatz vo Nitroprussid violett. Hierbei kann möglicherweise aus den be Schwefelkalium (§ 243) angedeuteten Gründen ein Theil de Schwefels des alkalischen Sulfates verloren gehen, so dass di Empfindlichkeit dieses Verfahrens zwar nicht sehr gross, abe doch eigentlich ausreichend ist.

Aus den bei Natriumsulfat erwähnten Gründen ist für di Receptur ein wasserärmeres Magnesiumsulfat erforderlich. Wen man das Bittersalz unter Umrühren auf ungefähr 80° erwärmt so entspricht der Rückstand annähernd folgenden Zahlen:

SO^4Mg	120	77
$2\,OH^2$	36	23
	156	100

Der Gewichtsverlust bei dem Uebergange in dieses Hydrat würde also 36,6 pC betragen müssen; er lässt sich bei der Arbeit leicht einhalten, da sich das Bittersalz selbst auf freiem Feuer nicht eigentlich verflüssigt. Die Entwässerung bis zur Bildung des Sulfates $SO^4Mg\,OH^2$ (Kieserit) zu treiben, ist überflüssig, oder vielmehr unzweckmässig, da sich letzteres nur langsam auflöst.

Das Präparat zieht das verlorene Wasser wieder an, wenn es nicht sorgfältig aufbewahrt wird.

Geschichte. NEHEMIA GREW gab 1695 zuerst Nachricht über das im Mineralwasser von Epsom und andern südenglischen Quellen vorhandene Bittersalz und veranlasste die Gewinnung desselben zum medicinischen Gebrauche. HOFFMANN lehrte es 1717 aus dem Wasser von Sedlitz darstellen, erkannte 1724, dass es übereinstimme mit dem Salze, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das mittlerweise bekannt gewordene Magnesiumcarbonat gebildet wird und fällte anderseits letzteres durch Pottasche aus Bittersalz.

BLACK stellte 1755 sehr eingehend die Eigenthümlichkeit der Magnesia, so wie die Unterschiede zwischen Magnesiumsulfat und Calciumsulfat fest.

§ 268. MAGNESIUMCARBONAT. — MAGNESIUM CARBONICUM
Magnesia alba.

Vorkommen. Basisch kohlensaures Magnesium, Hydromagnesit $(CO^3Mg + OH^2)^3\,Mg(OH)^2$ ist in erdiger oder krystallinischer Form ein sehr seltenes Mineral. Neutrales Carbonat CO^3Mg bildet in hexagonalen Krystallen den ebenfalls nicht sehr häufigen Talkspat oder Bitterspat. Amorphes oder krystallinisches Carbonat hingegen ist als *Magnesit* viel und massenhaft verbreitet und oft, wie z. B. in Frankenstein und Baumgarten in Schlesien oder am Kaiserstuhl in Baden fast völlig rein.

Der aus den Carbonaten des Calciums und Magnesiums bestehende *Dolomit*, meist von Carbonaten des Eisens und Mangans begleitet, ist in ganzen Gebirgsstöcken abgelagert.

Bildung. Wenn Magnesia mit Wasser angerührt und n Kohlensäure behandelt wird, so geht das nicht in fester For darstellbare Carbonat (Bicarbonat) $C^2 O^6 Mg H^2$ in Lösun Ueber 50° setzt sich daraus das neutrale Carbonat $CO^3 Mg + 3 OI$ oder, in der Kälte, das Salz $CO^3 Mg + 5 OH^2$ ab. Beide ve lieren leicht Kohlensäure und gehen in basische Salze übe Letztere bilden sich auch, wenn Magnesiumsalzlösungen b mittleren Temperaturen oder in der Wärme mit alkalisch Carbonaten zusammentreffen; nur in der Kälte kann auch ne trales Magnesiumcarbonat entstehen.

Darstellung. Die billigste Gewinnung der officinell Magnesia alba beruht auf der Benutzung bittersalzreicher Miner quellen, wie z. B. derjenigen von Saidschitz, südlich von Tepli im nordwestlichen Böhmen. Ebenso dienen auch Mutterlaug von Salzwerken und die bei der Darstellung von künstliche kohlensäurehaltigem Mineralwasser in grosser Menge entstehe den Auflösungen des Magnesits in Schwefelsäure.

Die Concentration dieser Laugen muss so gewählt werde dass der Niederschlag von angemessener breiiger Consiste erhalten wird; je nach der Temperatur fällt er auch in Betre der Zusammensetzung verschieden aus. In der Hitze entweic die Kohlensäure mehr und mehr, auch wird das Präparat dic ter, aber in der Kälte bleibt zu viel Carbonat in Lösung, a welcher sich bei längerem Stehen nicht die leichte officinel Magnesia alba, sondern das harte Carbonat $CO^3 Mg + 3 OH$ in Krystallbüscheln und Warzen, oder in der Winterkälte d monoklinisch krystallisirende Hydrat $CO^3 Mg + 5 OH$ abscheidet, welches schon unter Wasser bei 20° bis 25° wied in das vorige Salz übergeht. Am zweckmässigsten wird dah die Temperatur von 60° bis 80° eingehalten; zur Fällung die Soda. Der Niederschlag ist sehr locker und senkt sich lang sam; man schöpft ihn alsbald in hölzerne mit Leinwandbode versehene Kästen und wascht ihn aus. Bei tagelangem Ve weilen des Niederschlages in der Flüssigkeit, in welcher e entstanden, verwandelt er sich in sehr dichtes Carbonat vo ganz anderem Aussehen. Nachdem die Magnesia alba gen gend zusammen gesunken, wird sie aus den Kästen heraus genommen, an der Luft getrocknet, dann in viereckige Blöck geschnitten und endlich im sehr mässig erwärmten Raum vollends ausgetrocknet. Für den pharmaceutischen Gebrauc reibt man die Magnesia alba durch Siebe.

Zusammensetzung. Das Präparat besteht in wechselnde Verhältnissen aus neutralem Carbonat und Hydroxyd; nac

obig r Art dargestellt entspricht es durchschnittlich nahezu den folg den Zahlen, doch ist etwas wasserreichere Waare nicht selt :

	$4\ CO^2$	176	$36,_4$
	$5\ MgO$	200	$41,_3$
	$6\ OH^2$	108	$22,_3$
$4\ C\ ^3Mg + Mg(OH)^2 +$	$5\ OH^2$	484	$100,_0$

igenschaften. In niedriger Temperatur gefällt bildet die Mag sia alba leichte, lose zusammenhängende Stücke, zerrieben ein hr lockeres Pulver; in höherer Temperatur dargestellt ist weit dichter, doch nicht eigentlich sandig. Unter dem Mic scop erweist sie sich meist nur undeutlich krystallinisch. Wei dichter und deutlicher krystallisirt sinkt die Magnesia alba allm lich zu Boden, wenn sie nach der Fällung noch einige Tag in der Flüssigkeit bleibt.

n der Hitze gibt sie Kohlensäure und Wasser ab und hint lässt Oxyd. Kaltem Wasser ertheilt die Magnesia alba schv ch aber deutlich alkalische Reaction; selbst nach läng em Schütteln in der Kälte oder nach anhaltendem Kochen sch et sich aus der sogleich oder erst nach dem Erkalten filtri en Flüssigkeit kein Carbonat aus. Die bei Siedhitze dargest lte Flüssigkeit setzt jedoch nach Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak nach einiger Zeit Kryställchen des Doppelphos hates $PO^4MgNH^4 + 6\ OH^2$ ab. Bei tagelangem Kochen mit asser verliert die Magnesia alba stetsfort Kohlensäure; im t ckenen Raume vermindert sich ihr Gewicht bei 100° nur sehr venig. Von Salmiaklösung wird das Magnesiumcarbonat aufg ommen, indem sich lösliche Doppelsalze bilden; ein solc s ist z. B. die Verbindung $(CO^3)^2Mg\ 2\ NH^4 + 4\ OH^2$, welc weit besser krystallisirt erhalten werden kann, als das ents echende Doppelchlorür.

chon beim Zusammenreiben von Salmiak und Magnesia alba vird Ammonik frei. Auch Boraxlösung nimmt Magnesia auf; lie in der Kälte dargestellte Auflösung trübt sich beim Koc n und wird in der Kälte wieder klar.

rüfung. Das Präparat soll an Wasser, auch bei Siedhitze von der äusserst geringen Menge Magnesiumhydroxyd und arbonat abgesehen, nichts abgeben. Mit etwas überschü iger verdünnter Schwefelsäure muss es unter Aufbrausen eine klare, von Schwermetallen freie Lösung liefern, welche durc Ammoniumcarbonat nicht getrübt werden darf. Die Lös g der Magnesia alba in Salpetersäure soll durch Chlor-

baryum und Silbernitrat höchstens Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure erkennen lassen.

Das bei gelindem Glühen zurückbleibende Oxyd soll mindestens 40 pC betragen; die Erhitzung muss wiederholt werden bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr eintritt.

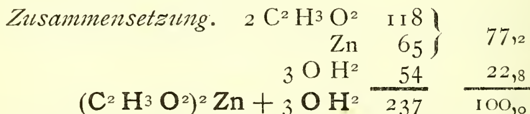
Geschichte. Magnesia alba wurde, wie es scheint, zuerst in Rom zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts anfangs als Geheimmittel dargestellt; warum das Präparat Magnesia genannt wurde (vergl. Geschichte des Braunsteins § 183), ist nicht ersichtlich. HOFFMANN lehrte 1722 dasselbe aus Salpetermutterlaugen und Salzsolen darstellen; genauere Kenntniss der Bestandtheile der Magnesia alba wurde von BLACK 1755 angebahnt. MARGGRAF fand 1759 die Magnesia im Serpentin Amiant und Talk auf.

XXXIII. ZINKSALZE.

---

§ 269. ZINKACETAT. — ZINCUM ACETICUM.

Darstellung. Essigsäure von ungefähr $1{,}_{040}$ sp. G. wird sehr gelinde erwärmt, mit reinem Zinkoxyd gesättigt, die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt, die Mutterlauge weiterhin, ohne sie zu kochen, concentrirt und die Krystalle bei mittlerer Temperatur getrocknet. Kocht man die Auflösung mit oder ohne Zinkoxyd anhaltend, so bildet sich unkrystallisirbares, schwer lösliches Acetat.



Zusammensetzung.	$2\,C^2H^3O^2$	118	77,12
	Zn	65	
	$3\,OH^2$	54	22,8
	$(C^2H^3O^2)^2Zn + 3\,OH^2$	237	100,0

Eigenschaften. Die weichen, sechsseitigen Tafeln oder Schuppen des Zinkacetates, von $1{,}_{72}$ sp. G., gehören dem monoklinischen System an. An der Luft verlieren sie allmählich etwas Wasser und Säure und geben ersteres über Schwefelsäure vollständig ab. Im offenen Glasrohr in der einfachen Weingeistflamme sintert das Acetat zu einer halbflüssigen, durch Zinkoxyd brei-

artig getrübten Masse zusammen, indem Wasser und Essigsäure entwichen. In zugeschmolzenem Rohre verflüssigt sich das Zinkacetat bei der Temperatur des Wasserbades nicht, wohl aber in der Gasflamme. Beim Erkalten erstarrt es alsdann zu einer grossblätterigen Masse von porzellanartigem Aussehen. Rasch in offenem Tiegel erhitzt, liefert es die bei Kupferacetat p. 7[illegible] erwähnten Zersetzungsproducte der Essigsäure, wobei auch etwas Zink verflüchtigt werden kann. Das essigsaure Zink gibt mit 3 Th. Wasser von 17°, mit 1½ Th. bei Siedhitze Lakmus röthende Lösungen und wird auch bei 17° von 30 Th. Weingeist (0,83 sp. G.) und von 2 Th. kochendem Weingeist aufgenommen; das Zink wird durch Schwefelwasserstoff vollständig aus diesen Lösungen gefällt. Im zehnfachen Gewichte Wasser erleidet das Acetat auch schon Zersetzung, wenn Kohlensäure eingeleitet wird; entwässert man es über Schwefelsäure und erhitzt es mit 3 Th. absolutem Alcohol tagelang auf 100°, so entsteht Essigsäure-Aethylester und fast alles Zink scheidet sich als $Zn(OH)^2$ aus.

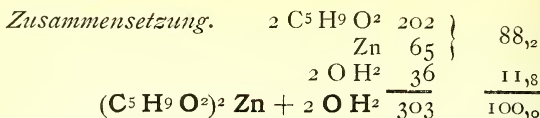
Prüfung. Das Salz muss sich im doppelten Gewichte warmen Wassers klar lösen und darf auch bei Verdünnung mit Wasser nicht basisches Salz fallen lassen. Schwefelwasserstoff muss rein weisses Schwefelzink und das Filtrat beim Eindampfen keinen Rückstand liefern. Dasselbe ist namentlich auch auf Magnesium zu prüfen. Mit Mineralsäuren versetzte Auflösung des Zinkacetates darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Warme concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Salz nicht; die mit Eisenchlorid versetzte Auflösung färbt sich roth, bleibt aber in der Kälte klar (vergl. Ferriacetat § 307).

Geschichte. Zinkacetat, durch Zersetzung von Zinksulfat mit Bleiacetat dargestellt, daher leicht bleihaltig, ist von RADEMACHER als Heilmittel eingeführt worden.

§ 270. ZINKVALERIANAT. — ZINCUM VALERIANICUM.

Darstellung. Man erwärmt unter Umschütteln 3 Th. Zinkoxyd mit 5 Th. Baldriansäure (§ 46), gelöst in 200 Th. Weingeist (0,83 sp. G.) und 100 Th. Wasser, auf 50° bis 60°, filtrirt und lässt in der Kälte krystallisiren. Die in gelinder Wärme, ohne zu kochen, weiter concentrirte Mutterlauge liefert noch mehr Krystalle. Dieselben werden in dünner Schicht aus-

gebreitet an der Luft getrocknet und in geschlossenem Glase aufgehoben.



Zusammensetzung.			
	$2\ C^5 H^9 O^2$	202	88,2
	Zn	65	
	$2\ O H^2$	36	11,8
	$(C^5 H^9 O^2)^2 Zn + 2\ O H^2$	303	100,0

Aus Wasser und verdünntem Weingeist krystallisiren wasserreichere Salze, aus starkem oder absolutem Alcohol wasserfreies Valerianat.

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift erhaltene baldriansaure Zink bildet weiche, leichte, spiessige Krystallschuppen von deutlichem Baldriangeruche und schrumpfendem, süsslichem Geschmacke. Sie werden von Wasser nicht leicht durchdrungen und bleiben anfangs hartnäckig an dessen Oberfläche haften; feuchtes Lakmuspapier wird von dem Salze geröthet. Im Wasserbade verliert es das Krystallwasser und nimmt es an der Luft nicht wieder auf.

Mit Wasser von ungefähr 17° geschüttelt, gibt das Zinkvalerianat, eine ungefähr 2 pC des Salzes enthaltende Lösung, welche sich bei 40° trübt und im Wasserbade einen Tag lang erwärmt oder kürzere Zeit gekocht, eine nicht unbeträchtliche Menge basischen Salzes liefert, welches sich zähe an die Glaswand anlegt. Wurde die Lösung nur schwach erwärmt, so löst sich der Niederschlag in der Kälte grossentheils wieder auf, nicht aber der durch anhaltendes Sieden erhaltene, welcher schliesslich der Formel $(C^5 H^9 O^2)^2 Zn + 2\ Zn (O H)^2$ entspricht. Dampft man die von dem basischen Salze klar abgegossene Flüssigkeit in gelinder Wärme ein, so trübt sie sich nicht weiter, sondern liefert schöne Krystalle von der oben angegebenen Zusammensetzung. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Zinkvalerianates kann jedoch ohne Trübung aufgekocht und eingedampft werden, wenn man sie vorher mit Baldriansäure versetzt.

Ganz ähnlich verhält sich auch das buttersaure Zink. Sättigt man Glycerin in gelinder Wärme mit baldriansaurem Zink, so findet bei der Temperatur des vollen Wasserbades keine Ausscheidung statt.

In Weingeist (0,815 sp. G.) wird das Zinkvalerianat bei 17° ziemlich reichlich aufgenommen; die ungelösten Krystalle trüben sich durch Wasserabgabe. Auch die Flüssigkeit klärt sich nur langsam; das klare Filtrat erleidet erst beim Aufkochen eine geringe Trübung. Absoluter Alcohol vermag weit mehr baldriansaures Zink aufzulösen, als verdünnter Weingeist; aus ersterem schiesst es am schönsten in Krystallkrusten an, aus

eist in Krystallbüscheln. In Aether ist Zinkvalerianat enig löslich. Aus wässerigen und alcoholischen Lösungen ılzes wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollstän- iedergeschlagen. In kalt gesättigter, wässeriger Auf- des Zinkvalerianates ruft verdünntes Eisenchlorid, in er Menge zugesetzt, einen gelbröthlichen, im Ueberschusse ılorids leicht wieder verschwindenden Niederschlag her- ie Flüssigkeit selbst färbt sich im erstern Falle nicht.

ei 100°, über Schwefelsäure schon in gewöhnlicher Tem- r, gibt das Salz alles Wasser ab. Im Glasrohr mit dem eistlämpchen kurze Zeit erwärmt, schmilzt es unter Ver- ɔn Säure und Wasser zu einer klaren, dicklichen Flüssig- elche in der Kälte wieder krystallinisch erstarrt, stärker unter Ausstossung von unangenehmen Dämpfen verkohlt. ɔsolutem Alcohol in derselben Art behandelt, wie bei etat § 269 erwähnt, wird das Zinkvalerianat grössten- in Zinkhydroxyd verwandelt und liefert reichlich Baldrian- Aethylester.

igerirt man das Valerianat mit Mineralsäuren, so wird ınsäure in öligen Tropfen abgeschieden.

rüfung. Man bestimmt den Wassergehalt des Salzes, ınche Pharmacopöen das nicht wesentlich anders aus- le entwässerte Valerianat vorschreiben. Die Probe des , welche über Schwefelsäure ausgetrocknet wurde, be- t man mit verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne l wägt das nach gelindem Glühen zurückbleibende Zink- dessen Gewicht $26{,}_7$ pC ($30{,}_3$ bei dem wasserfreien Zink- nat) von dem ursprünglichen Salze beträgt. Im Interesse öglichsten Gleichmässigkeit des Präparates würde aller- das bei 100° entwässerte Valerianat zu empfehlen sein; jedoch ohne Zusatz von Baldriansäure kaum mehr in Wasser löslich.

absolutem Alcohol muss das Zinkvalerianat vollständig sein; die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung gibt trat, das beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Zinkvalerinat Kälte nicht geschwärzt, wohl aber in der Wärme.

uttersaures Zink sieht dem Valerianat sehr ähnlich. Um teres zu prüfen, müsste man das verdächtige Salz in möglichst warmem absolutem Alcohol gelöst mit Schwefelwasserstoff en und durch freiwillige Abdunstung den Alcohol und Schwe- serstoff beseitigen. Die zurückbleibende Säure ist mit Wasser n Verhältnissen mischbar, wenn gewöhnliche Buttersäure

vorliegt, selbst Isobuttersäure löst sich in 5 Th. Wasser. Baldriansäure dagegen (siehe diese) ist weit weniger löslich. In einem Gemenge von Baldriansäure mit wenig Buttersäure diese zu erkennen, gelingt nicht vermittelst qualitativer Versuche, sondern nur z. B. durch Darstellung und quantitative vergleichende Analyse von gut characterisirten Salzen.

Essigsaures Zink ist so viel reichlicher löslich, dass es vorzugsweise in Lösung gehen wird, wenn man ein damit verunreinigtes Zinkvalerianat zerreibt, mit dem doppelten Gewichte Wasser schüttelt und filtrirt. Diese Auflösung nimmt auf Zusatz von verdünntem Eisenchlorid rothe Färbung an, wenn Acetat vorhanden ist, welche man durch Gegenversuche mit reinem Valerianat beurtheilt.

Geschichte. Das Zinkvalerianat ist 1842 durch den Prinzen Louis Lucien Bonaparte dargestellt und zur medicinischen Anwendung empfohlen worden.

§ 271. ZINKLACTAT. — ZINCUM LACTICUM.

Darstellung. 3 kg Rohrzucker werden in 15 Liter heissen Wassers gelöst, welchem 15 g Weinsäure zugesetzt waren, um erstern in Invertzucker (siehe p. 235) zu verwandeln. Hierauf fügt man 100 g faulenden Käse, zertheilt in 4 Liter saurer Milch, bei und bringt das Gemenge in eine Temperatur von 30 bis 35°. In dem Masse, als sich darin saure Reaction entwickelt, sättigt man die Milchsäure nach und nach immer wieder mit Zinkoxyd, wozu im Laufe einer Woche 1200 g des letztern erforderlich sein werden. Alsdann kocht man auf, filtrirt, dampft die Flüssigkeit angemessen ein und überlässt sie der Krystallisation.

Zusammensetzung.			
	$2\ C^3 H^5 O^3$	178	} 81,8
	Zn	65	}
	$3\ O H^2$	54	18,2
	$(C^3 H^5 O^3)^2 Zn + 3\ O H^2$	297	100,0

Eigenschaften. Das Zinklactat liefert meist nur microscopische, aber sehr wohl ausgebildete, vierseitige Säulen des rhombischen Systems; kein anderes Salz der gewöhnlichen Milchsäure krystallisirt so gut. Es erfordert zur Auflösung ungefähr 60 Th. Wasser von 15° und etwas mehr als 6 Th.

bei 100°; Schwefelwasserstoff schlägt das Zink vollständig nieder. Weingeist vermag nur sehr wenig des Salzes zu lösen; es röthet Lakmus und besitzt nur geringen schrumpfenden Geschmack. Bei 100° geht das Krystallwasser fort; stärker erhitzt verkohlt das Salz, unter Ausstossung brauner, ziemlich eigenthümlich rauchartig riechender Dämpfe; es lässt sich auch in geschlossenem Rohre nicht zum Schmelzen bringen.

Prüfung. Das Microscop kann schon Anhaltspuncte zur Beurtheilung des Zinklactates gewähren. Die heiss gesättigte Lösung muss mit Schwefelwasserstoff einen rein weissen Niederschlag geben; im Filtrate sind namentlich auch Magnesium und Calcium aufzusuchen, so wie Schwefelsäure und Phosphorsäure. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure angerieben, muss das milchsaure Zink ohne Brausen einen geruchlosen Brei liefern, der selbst nach einem Tage höchstens eine bräunliche Färbung, nicht deutliche Schwärzung, darbieten soll, wie es z. B. bei Gegenwart von Zucker der Fall wäre. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure färbt sich das reine Salz alsbald schwarz.

Geschichte. Durch den Arzt TH. HERPIN in Genf 1852 gegen Epilepsie eingeführt.

§ 272.

ZINKSULFOPHENOLAT. — ZINCUM SULFOPHENOLICUM.

Darstellung. Festes Phenol wird von rectificirter Schwefelsäure ($1{,}_{838}$ bis $1{,}_{840}$ spec. Gew. bei 17°) leicht und unter geringer Temperaturerhöhung aufgelöst. Die meist dunkelviolett gefärbte Mischung besteht nun grösstentheils aus Orthosulfophenolsäure; erwärmt man sie während weniger Stunden auf 80°, so geht sie in Parasulfophenolsäure über, welche beim Erkalten krystallisirt, bei ungefähr 50° schmilzt und bei 20° wieder in schönen cencentrisch gruppirten, allmählich zerfliessenden Nadeln anschiesst. Dieselben lassen sich reinigen, indem man die Säure wieder theilweise zum Schmelzen bringt und den noch flüssigen Theil abgiesst. Die übrig gebliebenen Krystalle löst man hierauf ebenso nur theilweise in kaltem Wasser auf und schmilzt den nicht aufgelösten Theil nochmals um.

Erhitzt man das Phenol mit der Schwefelsäure beträchtlich höher und während längerer Zeit, so entsteht auch, besonders

bei grossem Ueberschuss von Schwefelsäure, *Phenoldisulfo-säure* $C^6H^3.OH(SO^2OH)^2$ (vergl. bei Phenol p. 288).

Von weniger concentrirter Schwefelsäure, z. B. von 1,[.] spec. Gew., wird das Phenol unter höchst geringer Temp[e-]raturerniedrigung aufgenommen; die Flüssigkeit krystallisirt [i]n der Kälte gleichfalls vollständig, nachdem sie während ein[es] halben Tages im Wasserbade erwärmt war.

Um daher die Bildung der Parasulfophenolsäure möglich[st] zu begünstigen, löst man 10 Th. krystallisirtes Phenol in 11 T[h.] Schwefelsäure von $1{,}_{838}$ spec. Gew. auf und setzt die Lösu[ng] einige Stunden der Wasserbadtemperatur von 80 bis 95° au[s.] Nach dem Erkalten erstarrt sie vollständig und lässt sich ohne se[hr] beträchtliche Erhitzung mit dem zehnfachen Gewichte Wass[er] verdünnen, worauf man mit Baryumcarbonat sättigt. M[an] filtrirt alsdann vom Sulfat und überschüssigen Carbonat a[b,] dampft die Lösung (F) ein und lässt das phenolsulfonsaure Baryu[m] $(C^6H^4.OH.SO^3)^2Ba + 3\,OH^2$ krystallisiren. Durch Vermischu[ng] der Lösung dieses nur in kleinen lockern Krystallnadeln a[uf-]tretenden Salzes mit der Auflösung der entsprechenden Men[ge] Zinksulfat erhält man Baryumsulfat als Niederschlag und phen[ol-]sulfonsaures Zink in Lösung, woraus letzteres nach gehörig[em] Eindampfen krystallisirt.

Da jedoch das Baryumsulfophenolat eine ansehnliche Men[ge] Wasser zur Wiederauflösung erfordert, so ist es bequeme[r,] sofort das Filtrat F mit Zinkvitriol zu zersetzen und das E[in-]dampfen zunächst zu vermeiden, indem man das warme Filtr[at] durch Abkühlung zur Krystallisation bringt. Die Krystalle ne[h-]men leicht rothe Färbung an, was sich vermeiden lässt, we[nn] man der Lösung ein wenig Schwefelsäure zusetzt. Auch d[as] trockene Salz wird in offener Schale nach einiger Zeit röthlic[h,] lässt sich aber durch Kohle wieder entfärben.

Zusammensetzung.	$(C^6H^4.OH)^2$	186	$62{,}_3$
	$(SO^2.O)^2$	160	
	Zn	65	$11{,}_7$
	$8\,OH^2$	144	$26{,}_0$
	$(C^6H^3.OH.SO^2.O)^2Zn + 8\,OH^2$	555	$100{,}_0$

Eigenschaften. Dieses Salz bildet farblose, geruchlose, o[ft] sehr ansehnliche, leicht verwitternde Prismen und Tafeln, welc[he] im Wasserbade $6\,OH^2$ und den Rest des Krystallwassers, oh[ne] zu schmelzen, bei 125° abgeben. Stärker erhitzt entwicke[lt] das Salz schwefelige Säure und Phenol und lässt nach mäss[i-]gem Glühen mit Kohle gemengtes Zinksulfat zurück. Im gesc[hlos-]senen Rohre erhitzt, färben sich die Krystalle roth ohne [...]

hmelzen. Sie geben mit dem doppelten Gewichte Wasser, wie mit 5 Th. Weingeist von $0{,}_{830}$ bei 17° sauer reagirende, cht nach Phenol schmeckende Lösungen, die auf Zusatz von rrisalzen violette Farbe annehmen.

Aus der Auflösung des Zinksulfophenolates in 20 Theile asser oder Weingeist wird das Zink durch Schwefelwasser- off vollständig ausgefällt, selbst wenn etwas (in Weingeist cht lösliches) Zinksulfat beigemischt ist; aus concentrirten Lö- ngen fällt nicht alles Zink.

Die wässerige Auflösung des Sulfophenolates nimmt reich- h Brom auf, indem sich anfangs ohne Trübung hauptsächlich rbloses Dibromsulfophenolsäuresalz bildet. Bei noch reich- herem Zusatz von Brom trübt sich die zuletzt gelbe Flüssig- it unter Ausscheidung weicher Krystallnädelchen von Tribrom- ienol (siehe bei Phenol p. 287).

Wird die durch Schwefelwasserstoff von Zink befreite uflösung des Sulfophenolates im Wasserbade concentrirt und letzt über Schwefelsäure gestellt, so krystallisirt die Para- lfophenolsäure; auch das Bleisalz eignet sich, in weingeistiger ösung, zur Darstellung derselben.

Prüfung. Das Salz muss in Weingeist bis auf einen hr geringen Rückstand (Zinksulfat, Gyps) löslich sein und verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt weis- s Schwefelzink liefern. Dasselbe wird anfangs mit Wasser isgewaschen, welchem etwas Schwefelammonium und Chlor- nmonium beigefügt ist, zuletzt mit reinem Wasser, hierauf trocknet und im bedeckten Tiegel sehr schwach geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Das so zu erhaltende chwefelzink beträgt $17{,}_{5}$ pC von dem Zinksulfophenolate. Das iltrat vom Schwefelzink ist besonders auf Baryum und Cal- um zu prüfen. Anderseits lässt sich die quantitative Bestim- ung des Phenols auf die Abscheidung des in Wasser unlös- hen Tribromphenols gründen.

Geschichte. Sulfophenolsaures Zink ist zuerst 1867 von . Menzner in Kolbe's Laboratorium zu Leipzig dargestellt orden; 1869 fand es Eingang in die medicinische Praxis.

§ 273. CHLORZINK. — ZINCUM CHLORATUM.

Darstellung. Wo Zinkvitriol zur Verfügung steht, kann erselbe, bei 0° mit Chlornatriumlösung gemischt, Krystalle von

Natriumsulfat liefern, während $Zn\,Cl^2$ in Lösung bleibt. Son
wird letzteres erhalten durch Auflösung von Blende (Zn S) od
Zinkmetall in Salzsäure. Die Lösung wird mit Chlor gesättig
um das nie fehlende Eisenchlorür in Ferrichlorid zu verwandel
welches durch Digestion mit Zinkoxyd als Hydroxyd Fe^2 (OH
niedergeschlagen wird. Von Blei lässt sich die Zinklösung b
freien, indem man sie mit Zinkblech erwärmt. Im Wasserba
kann die Auflösung nur so weit gebracht werden, dass sich a
der Oberfläche Kryställchen von $Zn\,Cl^2 + O\,H^2$ als Sal
häutchen ausscheiden. Lässt man die Flüssigkeit nunmel
über concentrirter Schwefelsäure stehen, so krystallisirt jer
Verbindung in ansehnlichen sehr zerfliesslichen Octaëdern.

Bei weiterem raschen Eindampfen des Chlorzinks üb
freiem Feuer kann es sich durch Ausscheidung basischen Salz
trüben, was durch gelegentlichen Zusatz von Salzsäure zu ve
meiden oder doch zu beschränken ist. In der Platinschale od
Porzellanschale im Sandbade unter fortwährendem Rühren zı
Trockne gebracht, ist das wasserfreie Zinkchlorid ein weiss
oder doch weissliches, nicht deutlich krystallinisches Pulve
Es ist zweckmässig, dasselbe in gelinder Glühhitze zu schmelze
in erwärmte Höllensteinformen auszugiessen, die Stangen s
gleich herauszunehmen und in sehr gut verschlossenen Gläser
aufzubewahren.

Zusammensetzung.			
	Zn	65	47,8
	2 Cl	71	52,2
	$Zn\,Cl^2$	136	100,0

Eigenschaften. Das geschmolzene Chlorzink ist eir
amorphe porzellanartige harte Masse von 2,75 sp. G., welch
äusserst begierig Wasser anzieht und zerfliesst. Dieses g
schieht nicht über concentrirter Schwefelsäure, wohl aber wer
das Chlorzink über getrocknetem (nicht geschmolzenem) Chlo
calcium verweilt. In der einfachen Weingeistflamme schmil
das Chlorzink sehr leicht und sublimirt in einem Strome trockne
Chlorwasserstoffes in weissen Nadeln. In offener Platinscha
längere Zeit in glühendem Flusse erhalten, verwandelt es sic
grösstentheils in Oxychlorid und verdampft nur in geringe
Menge. Mit Wasser erhitzt es sich stark und löst sich z
einer nicht immer völlig klaren Flüssigkeit, welche bei mässige
Concentration die Papierfaser, wie übrigens auch das Stärke
mehl, zum Quellen bringt. Grössere Mengen Chlorzinklösun
müssen daher durch längeres Stehen oder Filtration durc
Schiessbaumwolle geklärt werden. In Alcohol und in Wein
geist ist das Chlorzink reichlich löslich, etwas weniger in Aether
die Lösungen schmecken eckelhaft brennend.

Mit concentrirter Chlorzinklösung lässt sich Zinkoxyd zu ıer anfangs plastischen, alsbald erhärtenden Masse vereinigen elche als Kitt, z. B. in der Zahnheilkunst, verwendbar ist ıd von kaltem Wasser nicht angegriffen wird. Aus der durch sches Eindampfen des Chlorzinks ohne Salzsäurezusatz erltenen Lösung scheidet sich bei Verdünnung mit Wasser das ıorphe Pulver $ZnCl^2 + 9ZnO + 3OH^2$ aus. Andere ähnhe Oxychloride erhält man bei der Verdünnung der mit Zinkyd gekochten Chlorzinklösung. Mit Salmiak und den Chlorüren r Alkalimetalle geht das Zinkchlorid manigfaltige gut kryallisirende Verbindungen ein. Das mit Chlorzink getränkte olz widersteht der Fäulniss lange Zeit; auch zur Erhaltung ıatomischer Präparate ist das Chlorzink geeignet.

Prüfung. Das Chlorzink muss in Wasser und Weingeist s auf einen geringen flockigen Rückstand löslich sein und ıch dieser soll auf Zusatz von Salzsäure verschwinden. Scheidet an das Zink aus der Auflösung des Chlorzinks vermittelst hwefelammonium ab, so muss der Niederschlag (ZnS) rein eiss ausfallen und das Filtrat sich frei von Aluminium, Magneım, und Alkali erweisen.

Geschichte. GLAUBER erhielt 1648 durch Abdampfen der ıflösung von Galmei, Lapis calaminaris, (CO^3Zn) in Salzure „Oleum lapidis calaminaris", welches er bei der Behrung so fett fand wie Baumöl; in offener Schale werde ese *Zinkbutter* in wenigen Tagen zu Wasser. WESTRUMB hielt 1790 Chlorzink durch Verbrennung von fein zertheiltem nk in Chlorgas.

§ 274. ZINKSULFAT. — ZINCUM SULFURICUM.

Darstellung. Durch Rösten von Erzen, welche entrechende Mengen von Blende, ZnS, enthalten; das Sulfat ird ausgelaugt, abgedampft und durch fortwährendes Rühren it hölzernen Spateln als dichte krystallinische Masse, roher nkvitriol, erhalten. Derselbe wird auch durch Auflösen von nkabfällen in verdünnter Schwefelsäure bereitet. Zu pharaceutischen Zwecken muss der rohe Vitriol umkrystallisirt d zugleich mit Zink gekocht werden, um Antimon, Arsen, ei, Cadmium, Kupfer, Zinn auszufällen, was auch durch Einten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung schehen kann. Eisen, Mangan, Cobalt werden durch

Zusatz von Chlor oder Brom zu Oxydsulfaten oxydirt und durc Digestion mit einer kleinen Menge Zinkoxyd als Hydroxyd abgeschieden. Magnesium wäre in so einfacher Weise nicht z beseitigen; statt den Zinkvitriol einer bezüglichen Reinigung z unterwerfen, ist es einfacher, reines Zinkoxyd oder das Meta selbst in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen. Je nach de äussern Beschaffenheit und der chemischen Reinheit des Zink erfolgt letzteres bald mehr bald weniger rasch, am langsamsten bei re nem Metall. Man wendet nur so viel Säure an, dass noc etwas Zink übrig bleibt, um die Auflösung der durch metall sches Zink fällbaren Elemente zu hindern und befreit den V triol in angegebener Weise von Eisen; er muss bei Tempera turen unter 30° zur Krystallisation befördert werden, um da officinelle Salz zu liefern.

Zusammensetzung.	SO^4	96	56,1
	Zn	65	
	$7OH^2$	126	43,9
	$SO^4Zn + 7OH^2$	287	100,0

Eigenschaften. Die oft sehr grossen Krystalle des Zink vitriols, deren spec. Gew. sehr nahe = 2, sind etwas härte als Gyps, gehören dem rhombischen System an und stimme mit denen des Bittersalzes genau überein. An trockener Lu verwittern sie schwach, verlieren bei 50° bald $5OH^2$, be 100° ein sechstes Molecül Wasser, im ganzen 37,6 pC un werden endlich bei 110° im Luftstrome sehr langsam völli wasserfrei. Rascher, doch nicht ohne geringe Einbusse vo Schwefelsäure, erfolgt völlige Entwässerung, bei 230° bis 240° In zugeschmolzener Röhre verflüssigt sich der Zinkvitriol be 100° nicht, sondern verwandelt sich grösstentheils in wasser ärmeres amorphes Salz. Aus der über demselben erkaltende Lösung krystallisirt in der Kälte etwas Vitriol heraus, die übrig Flüssigkeit wird auch nach langer Berührung mit dem amor phen Salze von demselben nicht wieder aufgenommen.

In offenem Rohre verwandelt sich der Vitriol bei 52° i kleine monoklinische Krystalle $SO^4Zn + 6OH^2$, welche sic auch sofort in der Auflösung des erstern bilden, wenn man si beim Eindampfen in Temperaturen zwischen 50 und 55° erhält bei 50° bis 35° entsteht das krystallinische Salz $SO^4Zn + 5OH^2$ welches auch durch Erwärmen des Vitriols mit Weingeist vo 0,85 sp. G. zu erhalten ist. Aus kochender Lösung des Vitriol scheiden sich Körner von $SO^4Zn + OH^2$ ab; die gleiche Zu sammensetzung kommt schliesslich dem bei ungefähr 20° übe concentrirter Schwefelsäure getrockneten Vitriole zu. Durc

usatz von Schwefelsäure wird der Wassergehalt des Zink-ılfates ebenfalls geändert; bei 0° z. B. liefert eine saure Lö-ıng neben Vitriolkrystallen auch Rhomboëder $(SO^4Zn)^2 + 7OH^2$, ɜi 100° oder beim Kochen mit Alcohol $SO^4Zn + 2OH^2$ als rystallpulver. Bei grössern Säuremengen bilden sich mono-inische Prismen $(SO^4H)^2Zn + 8OH^2$, welche mehr Wasser ır Auflösung erfordern als der Vitriol.

Basische Zinksulfate lassen sich darstellen durch Kochen ɔncentrirter Vitriollösungen mit Zink oder Zinkoxyd, so wie ıch durch Auslaugen des geglühten Vitriols. Mit Magnesium-ılfat krystallisirt das Zinksulfat leicht zusammen und liefert ıch mit den Sulfaten der Alkalimetalle krystallisirbare Doppel-ılze, doch zerfällt z. B. die Verbindung $SO^4Zn + SO^4Na^2 + 4OH^2$ it Wasser.

Bei 17° lösen sich 10 Th. Zinkvitriol in 7 Th., bei 100° ·hon in 2 Th. Wasser; er bildet leicht übersättigte Lösungen 219 p. 599). Schwefelwasserstoff fällt aus der Auflösung einen nach der Concentration wechselnden Antheil Zink, sofern cht eine stärkere freie Säure zugegen ist. In letzterem Falln ·folgt keine Abscheidung von Schwefelzink; dieselbe wird aber ɔllständig erreicht, wenn man essigsaures Ammonium, Kalium ler Natrium im Überschusse zugibt.

Der durch Ammoniumcarbonat in Zinklösung entstandene iederschlag verschwindet durch reichlicheren Zusatz des erstern: ıs dieser ammoniakalischen Lösung, nicht aus der des reinen nksulfates, wird Zinktannat durch Gerbesäure niedergeschlagen.

Prüfung. Die Auflösung des Zinkvitriols muss mit Am-oniak einen weissen Niederschlag geben, welcher mit einem einen Überschusse des letztern eine farblose klare und klar eibende Lösung liefert. Schlägt man die Schwefelsäure aus ɜr Zinkvitriollösung vermittelst Bleiacetat vollständig nieder, erauf das Zink und den geringen Überschuss des Bleis durch ɜhwefelwasserstoff, so muss das Filtrat ohne Rückstand ver-ımpfen. Eine Probe des Vitriols ist auch auf Ammoniak und ıf Chlor zu prüfen; endlich muss sich bei Bestimmung ɜs Wassergehaltes durch Trocknen des gepulverten Vitriols ı Wasserbade die richtige Zahl für die Abgabe von 6 Mol. H^2 herausstellen.

An den rohen zu technischen Zwecken bestimmten, klein ·ystallinischen Zinkvitriol sind entsprechend geringere An-ɔrüche zu stellen.

Geschichte. Durch Auslaugen oder Auswittern gerösteter nkerze zu Goslar entstandener weisser Vitriol wurde von

Basilius Valentinus erwähnt und findet sich auch um 14 als Vitriolum album und „Calcit“ in den Taxen deutscher Ap theken. Die letztere Bezeichnung hat sich in dem Ausdruc *Galizenstein* noch erhalten. Agricola nannte den weiss Vitriol atramentum candidum, im Gegensatze zu den Vitriol des Kupfers und Eisens. Der letztere wurde auch wohl, entwässertem Zustande, mit dem des Zinks verwechselt. Ne mann erkannte 1735 Zink „oder Galmei“ als Grundlage de selben, was Brandt im gleichen Jahre direct durch Auflösu des Metalles in der Säure bestätigte.

XXIV. CADMIUMSALZE.

---

§ 275. CADMIUMSULFAT. — CADMIUM SULFURICUM.

Die Zinkerze, welche z. B. in Belgien mit Kohle reduc werden (siehe Zinkoxyd), pflegen von sehr geringen Meng Cadmium begleitet zu sein. Bevor das Zink sehr reichli verdampft, geht schon das bei einer um ungefähr 200° nied gern Temperatur, nämlich bei etwa 800°, siedende Cadmi über; das bei der Verbrennung der im Anfange auftretend Metalldämpfe gebildete Zinkoxyd kann leicht 5 bis 6 pC Ca miumoxyd enthalten. Wird dieses Gemenge auf's neue b möglichst niedriger Temperatur reducirt und noch einige Ma derselben Behandlung unterworfen, so gelingt es, ein annäher reines Cadmium oder doch zunächst ein cadmiumreiches Zi darzustellen. Die vollständige Reinigung erreicht man dur Fällung des Cadmiums aus saurer Lösung mit Schwefelwasse stoff, Zersetzung des Schwefelcadmiums mit kochender verdün ter Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniumcarbonat und endli Reduction des dadurch zinkfrei erhaltenen Cadmiumcarbonat

Darstellung des Sulfates. Das Metall löst sich in Schwef säure weit langsamer auf, als Zink und Eisen; es ist vorthe hafter, das Cadmium zunächst mit Salpetersäure ($1{,}18$ sp. G zu oxydiren, was sehr leicht erfolgt, und das Nitrat unter Z satz der nöthigen Menge Schwefelsäure, 60 Th. von $1{,}112$ sp. auf 11 Th. des Metalles, zur Trockne einzudampfen. Das Sa wird erwärmt, bis es keine Schwefelsäure-Nebel mehr ausgib

ehrmals wieder befeuchtet und getrocknet, so lange die Vasserdämpfe noch sauer reagiren. Bliebe eine ansehnliche enge überschüssiger Säure zurück, so könnte sich das Salz $O^4Cd + OH^2$, bei Rothglut hingegen das basische Sulfat $O^4Cd + CdO$ bilden. Die richtig getrocknete Salzmasse ird im anderthalbfachen Gewichte heissen Wassers gelöst, er Krystallisation überlassen, was nicht durch rasches Einochen herbeizuführen ist, weil sich aus heisser Lösung auch ohl das Salz $SO^4Cd + OH^2$ ausscheiden könnte.

Zusammensetzung.	3 CdO	384	50,0
	3 SO^3	240	31,2
	8 OH^2	144	18,8
	$(SO^4Cd)^3 + 8\,OH^2$	768	100,0

Eigenschaften. Das officinelle Cadmiumsulfat bildet grosse ıombische Tafeln von nahezu 3 sp. G., welche an der Luft was verwittern, bei 100° nur 5 OH^2, den Rest des Krystallassers erst in höherer Temperatur abgeben.

Mit dem doppelten Gewichte Wasser bilden sie bei 17° ne Lösung vom Geschmacke des Zinkvitriols; auf das sechsche Volum verdünnt, kann dieselbe mit beträchtlichen Mengen Veingeist versetzt werden, bevor sich das Cadmiumsulfat, und var zunächst nur in Gestalt dickflüssiger Tropfen, abscheidet. us der Auflösung wird durch Kali, Natron und Ammoniak admiumhydroxyd gefällt, aber nur von Ammoniak, nicht von en beiden andern Alkalien wieder aufgelöst. Ebenso wird as Cadmiumcarbonat nicht von überschüssigem Ammoniumcaronat, und nicht von Kaliumcarbonat noch von Sodalösung ıfgenommen. Aus den Lösungen der Cadmiumsalze wird das etall durch Zink, nicht durch Zinn, niedergeschlagen; Baryumırbonat, nicht aber Calciumcarbonat, fällt alles Cadmium als arbonat. Oxalsäure, auch Kaliumdichromat, gibt sogleich nen schön krystallisirten Niederschlag.

Prüfung. Das Cadmiumsulfat verliert im Glasrohr über er einfachen Gaslampe sein Krystallwasser, ohne zu schmelen; die an den Wandungen verdichteten Tropfen dürfen Lakuspapier nicht verändern. Das aus der Lösung des Salzes ırch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelcadmium soll an chwefelammonium nichts abgeben, löst sich aber in kochender chwefelsäure von 1,11 sp. Gew. Die vom Schwefelwasserstoff ofiltrirte Flüssigkeit ist namentlich auf Zink zu prüfen.

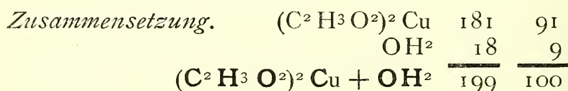
Geschichte. Im Herbst 1817 zeigte sich Zinkoxyd, das ıs einer Fabrik zu Salzgitter unweit Goslar stammte, (durch

Cadmiumoxyd), bräunlich gelb gefärbt, was STROMEYER i Göttingen zur Auffindung des Metalles führte, welchem er 18 den Namen Cadmium beilegte, mit Bezug auf Galmei, *Cadm fornacum.* Mittlerweile hatte auch HERMANN in Schönebe ähnliche Beobachtungen an Zinkoxyd gemacht, das aus Sch-sien stammte und als arsenhaltig confiscirt worden war, w es ein gelbes Sulfid lieferte.

XXV. KUPFERSALZE.

§ 276.
NEUTRALES KUPFERACETAT. — CUPRUM ACETICUM.

Darstellung. Durch Auflösen basischer Acetate in Ess und Abdampfen der Flüssigkeit in kupfernen Kesseln bis zu b-ginnender Krystallisation. Seltener wird Kupferoxyd in Essi-säure gelöst oder Kupfervitriol durch essigsaures Baryu Calcium oder Natrium zersetzt.



Zusammensetzung.	$(C^2H^3O^2)^2Cu$	181	91
	OH^2	18	9
	$(C^2H^3O^2)^2Cu + OH^2$	199	100

Eigenschaften. Dieses Acetat krystallisirt in sehr anseh lichen kurzen, oft hemitropen Prismen des monoklinischen Syster von $1{,}_{914}$ sp. G. und so gesättigt dunkelgrüner Farbe, dass s selbst an den Kanten nicht durchscheinend sind, doch ein le haft grünes Pulver liefern.

Die Krystalle werden aufgelöst bei 15° von 15, bei Sie hitze von 5 Th. Wasser und bei 70° von 14 Th. Weingei von $0{,}_{830}$ sp. G.; ein geringer Zusatz von Essigsäure genü nöthigenfalls zur Herstellung einer klaren Lösung. Durch Sal säure wird ihre schön grünlich blaue Farbe sehr abgeschwäc Das Kupferacetat schmeckt sehr widerlich schrumpfend u wirkt giftig.

Das Krystallwasser entweicht erst über 100°, begleit von sehr geringen Mengen Essigsäure; zwischen 240° und 26 geht kupferhaltiger Eisessig (§ 42) über. Hierauf sublimir

sserst leichte weisse Flocken von Cuproacetat $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu^2$, elche sich krystallinisch an den Retortenhals anlegen, aber cht grün werden, indem sich hier wieder Cupriacetat bilden nn. Mit Wasser übergossen zerfällt das in trocknem Zunde sehr wohl haltbare Cuproacetat in gelbes Kupferoxyduldrat und Cupriacetat. Zuletzt folgen Kohlensäure, dann auch ceton und andere brennbare Dämpfe, während mit Kohle geengtes Kupfer und seine Oxyde in der Retorte zurückbleiben. f Platinblech erhitzt, verglimmt das Acetat mit grün gesäumr Flamme. Die Auflösung desselben kann ohne Veränderung fgekocht und eingedampft werden; bei anhaltendem Kochen ginnt bald Essigsäure zu entweichen, indem sich allmählich s bei Grünspan (§ 277) genannte basische Salz (*a*) in feinen icroscopischen Nadeln abscheidet. Dasselbe bildet sich reichher, aber nicht deutlich krystallinisch und von mehr grüner rbe, wenn neutrales Kupferacetat kurze Zeit mit Weingeist kocht wird. Bei längerem Kochen erhält man Kupferhydroxyd d nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit völlig frei von Kupfer, fern eine grosse Menge Weingeist angewendet wird.

Die bei 60° gesättigte Auflösung des Salzes in verdünnter ssigsäure liefert in der Kälte grosse rhombische Säulen $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu + 5 OH^2$; bei 30° zerfallen sie unter Abgabe n Wasser zu feuchtem Krystallpulver des gewöhnlichen cetates.

Prüfung. Das neutrale sowohl als die basischen Kupferetate sind auf Alkalimetalle und Erdmetalle zu prüfen, da die cetate besonders der letztern mit Kupferacetat gut krystalliende Doppelverbindungen liefern. Auch die Abwesenheit von mmoniak, Blei, Eisen, Zink ist festzustellen; völlige oder doch st völlig klare Auflösung in viel Ammoniumcarbonat bürgt für Absenheit des Calciums, Baryums, Aluminiums. Um auf diese, f Magnesium und Alkalien zugleich zu prüfen, beseitigt man st das Kupfer vermittelst Schwefelwasserstoff.

Mehrere als blaue und grüne Farben dienende Kupferverndungen könnten wohl mit Kupferacetat verwechselt oder verischt werden. Blau ist das Carbonat; Schweinfurter Grün isst ein Gemenge von Kupferacetat mit Kupferarsenit, CHEELE's Grün ist Kupferarsenit $As O^3 Cu H$, Braunschweiger rün heisst das basische Chlorid $Cu Cl^2 + 3 Cu O + 4 OH^2$, SSELMANN's Grün ist $2 SO^4 Cu + 6 Cu O + 7 OH^2$. Bei der üfung der Kupferacetate ist daher Rücksicht zu nehmen auf ohlensäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Arsen. Letzteres wird funden, wenn man das Acetat mit Ammoniak wiederholt zur

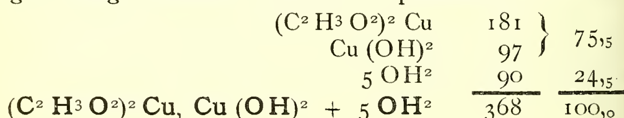
Trockne abdampft und mit kochendem Wasser auszieht, sobald ein farbloses kupferfreies Filtrat entsteht; in demselben ist das Arsen, auf Kosten des Kupferoxyds zu Arsensäure oxydirt, enthalten.

Geschichte. Siehe bei Grünspan.

§ 277. BASISCHES KUPFERACETAT. — CUPRUM ACETICUM BASICUM, AERUGO.

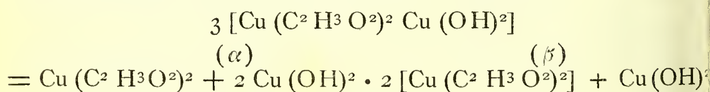
Darstellung. Man überlässt Weintrester der Essiggärung und bringt damit Kupfer in Berührung, welches schon zum gleichen Zwecke gedient hatte oder doch mit Grünspanlösung befeuchtet wird. Die Kruste, welche sich nach einigen Wochen ansetzt, wird von dem Metalle abgekratzt und mit Wasser in Kugeln oder Würfel geformt, welche nach dem Trocknen an der Luft schwer zerreiblich sind. Statt dieses in der Gegend von Montpellier üblichen Verfahrens werden in Grenoble Kupferplatten geradezu mit heissem Essig besprengt, in Schweden auch wohl mit Zeuglappen geschichtet, welche man mit Essig tränkt. Man erhält dadurch den grünen Grünspan.

Zusammensetzung. Der *blaue Grünspan* besteht der Hauptsache nach aus der folgenden Verbindung, begleitet von geringen Mengen anderer basischer Kupferacetate:



$(C^2H^3O^2)^2Cu$	181	75,5
$Cu(OH)^2$	97	
$5OH^2$	90	24,5
$(C^2H^3O^2)^2Cu, Cu(OH)^2 + 5OH^2$	368	100,0

Eigenschaften. Blaue Krystallschuppen oder Nadeln, welche von 60° ab unter Wasserabgabe grüne Farbe annehmen, was auch schon durch Verwitterung an der Oberfläche der im Handel vorkommenden dichtern krystallinischen Massen eintritt. Durch Wasser wird der blaue Grünspan in der Kälte allmählich, rascher in gelinder Wärme, in (α), ein an Hydroxyd reicheres, und ein daran ärmeres Acetat (β) zerlegt, indem er durch Wasseraufnahme zunächst beträchtlich anschwillt



$$3\,[Cu(C^2H^3O^2)^2\,Cu(OH)^2]$$

$$= \underset{(\alpha)}{Cu(C^2H^3O^2)^2 + 2\,Cu(OH)^2} \cdot \underset{(\beta)}{2\,[Cu(C^2H^3O^2)^2] + Cu(OH)^2}$$

Diese beiden Acetate kommen auch wohl im blauen Grünspan schon vor. Das letztere wird für sich als *grüner Grün-*

span dargestellt, indem man den mit warmem Wasser erhaltenen Auszug des gewöhnlichen Grünspans der Verdunstung überlässt oder dieselbe nur durch sehr gelinde Erwärmung unterstützt. Bei Siedehitze scheidet sich aus der blauen Auflösung braunes Kupferhydroxyd ab. Die grünlich blauen Schüppchen des Salzes β erweisen sich unter dem Microscop als aus äusserst feinen Krystallnadeln bestehend.

Auch das mehr bläulich graue amorphe Salz α liefert beim Kochen mit Wasser das braune Kupferhydroxyd $(Cu\,O)^3\,OH^2$ in äusserst feiner Vertheilung, so dass es nur schwer auf dem Filtrum gesammelt werden kann.

Im Glasrohre erhitzt, verliert der blaue Grünspan unter heftiger Dampfentwickelung Wasser und Essigsäure, wohl auch Aceton und andere Zersetzungsproducte der letztern. Gleichzeitig werden Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallisches Kupfer äusserst fein zertheilt in Form dichter brauner, dann rother, zuletzt schwarzer Wolken fortgerissen; der Grund des Rohres bedeckt sich mit metallischem Belege.

Von Säuren, auch von Ammoniak wird der Grünspan bis auf einen geringen Rückstand aufgelöst, welcher nicht mehr als 4 pC betragen darf.

Prüfung. Siehe den nächsten Abschnitt.

Geschichte. Die Bildung von Grünspan bei Berührung von Kupfer mit feuchten Weintrestern war schon THEOPHRAST, PLINIUS, DIOSCORIDES und den Arabern des frühern Mittelalters wohl bekannt. PLINIUS gab sogar an, dass eisenhaltiger Grünspan (Aerugo) einem mit Galläpfelaufguss getränkten Papier schwarze Farbe verleihe.

Die in Deutschland im XV. Jahrhundert und vermuthlich schon früher vorkommenden Namen Grünspan und Spangrün scheinen sich auf Spanien zu beziehen. In Montpellier bestand 1411 bedeutende Grünspanfabrikation. Das neutrale Acetat scheint BASILIUS VALENTINUS gekannt zu haben; die Fabrikanten nannten es später *destillirten Grünspan*, vermuthlich in der Absicht, die Bereitungsart desselben zu verheimlichen.

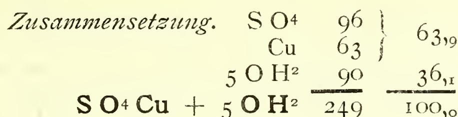
§ 278. KUPFERSULFAT. — CUPRUM SULFURICUM.

Darstellung. Der Kupfervitriol wird, je nach dem zu Gebote stehenden Material, in verschiedener Weise gewonnen, am einfachsten 1) aus dem allerdings in hinlänglicher Reinheit nicht eben häufig vorkommenden Malachit $CO^3\,Cu + Cu\,(OH)^2$,

welcher nur in Schwefelsäure gelöst zu werden braucht. 2) Sehr reinen Kupfervitriol erhält man ferner durch Rösten des freilich auch nicht sehr reichlich zu treffenden Kupferglases oder Kupferglanzes $Cu^2 S$. 3) Der weit mehr und massenhaft verbreitete Kupferkies $Cu^2 Fe^2 S^4$ liefert beim Rösten ein Gemenge der Sulfate des Kupfers und Eisens, welches zunächst durch Krystallisation getrennt werden kann, da das Eisensulfat viel leichter löslich ist. Die vollständigere Beseitigung des Eisens erfordert dann weiter die Anwendung mässiger Glühhitze, wodurch das Eisensalz in Oxyd umgewandelt, das Kupfersulfat hingegen nicht verändert wird und sich auslaugen lässt. 4) Indem man Schwefel auf das schwach glühende Metall wirft, erhält man künstliches Schwefelkupfer, welches in gelinder Hitze geröstet in Sulfat und Oxyd übergeht: $Cu^2 S \cdot 5 O = SO^4 Cu \cdot Cu O$. Das Gemenge wird mit der angemessenen Menge Schwefelsäure vollständig in Sulfat übergeführt. 5) Endlich wird auch das Metall oder das Oxyd mit Schwefelsäure behandelt, im erstern Falle am besten unter Zusatz der zur Oxydirung erforderlichen Menge Salpetersäure oder nachdem z. B. Kupferabfälle einfach im Flammenofen oxydirt worden sind. Der letztere Zweck ist gleichfalls, obwohl langsamer, dadurch zu erreichen, dass man mit Schwefelsäure benetztes oder auch mit schwefeliger Säure in Berührung zu bringendes Kupfer der Luft aussetzt. 6) In Münzstätten, wo das Silber noch mit Hülfe von Kupfer aus der Sulfatlösung abgeschieden wird, erhält man als Nebenproduct reinen Kupfervitriol (p. 24).

Um den Vitriol von oft sehr geringen Mengen Eisen zu befreien, muss letzteres jedenfalls vollständig in Ferrisalz übergeführt werden. Man erreicht dieses, indem man den gepulverten Vitriol unter öfterem Umrühren einige Zeit in der Wärme mit gleich viel Wasser stehen lässt, welchem eine sehr geringe Menge Salpetersäure zugesetzt wurde. Wenn eine durch mehrmaliges Abdampfen von der Salpetersäure befreite Probe der Auflösung nach angemessener Verdünnung nicht mehr entfärbend auf Kaliumpermanganat wirkt, so ist alles Ferrosalz oxydirt. Man beseitigt nunmehr die Salpetersäure, indem man den Vitriol wiederholt mit viel Wasser zur Trockne abdampft, fällt hierauf aus einer Portion mit Natriumhydroxyd eine kleine Menge Kupferhydroxyd, filtrirt dasselbe, wascht es aus und bringt es noch feucht in die eisenhaltige Vitriollösung. Nach kurzer Digestion scheidet sich allmählich das Eisen als Ferrihydroxyd aus. Es gelingt auch wohl, sehr kleine Mengen Eisen zu beseitigen, wenn die Kupfervitriollösung unter möglichst reichlichem Luftzutritte mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd geschüttelt wird. In demselben

Masse wie das Ferrosalz sich oxydirt, wird durch das Kupfer
hydroxyd Ferrihydroxyd gefällt.



Zusammensetzung.			
	SO^4	96	63,9
	Cu	63	
	$5\,OH^2$	90	36,1
	$SO^4Cu + 5\,OH^2$	249	100,0

Von den übrigen Sulfaten der Metalle krystallisirt das de Mangans bei 6° bis 30° mit $5\,OH^2$, und zwar in derselbe Form wie der Kupfervitriol. Unter 6° jedoch verbindet sic das Mangansulfat mit $7\,OH^2$ und dieses ist auch der gewöhn liche Wassergehalt der Sulfate des Cobalts, Eisens, Magnesiums Nickels und Zinks (vergl. ferner Cadmiumsulfat § 275). Ei Eisenvitriolkrystall in eine übersättigte Kupfervitriollösung ge bracht, kann die Ausscheidung des Salzes $SO^4Cu + 7\,OH$ herbeiführen.

Eigenschaften. Die schön blauen, leicht in ansehnliche Grösse anschiessenden Krystalle des Kupfervitriols, von $2,_{27}$ sp. G., gehören dem triklinischen System an. Sie verwitter nur an sehr trockener Luft, und zwar nur oberflächlich, un geben über Schwefelsäure selbst in einer Woche nur 1 Mol. OH ab; bei noch längerem Verweilen über der Säure, besonder in etwas höherer Temperatur, verliert der Vitriol noch 2 Mo OH^2 mehr. Verweilt er bei 100° oder einige Tage im luft verdünnten Raume, so geht er ebenfalls in $SO^4Cu + OH$ über. Das letzte Mol. OH^2 wird erst in Temperaturen übe 200° losgerissen. Ueber der einfachen Gaslampe wird de Kupfervitriol, ohne dass Verflüssigung eintritt, bald vollständi entwässert und zersetzt sich schliesslich bei Weissglut i $CuO \cdot SO^3 \cdot SO^2$ und O. Das entwässerte Sulfat ist fas weiss, aus der Luft zieht es sehr rasch wieder $5\,OH^2$ an; mi Wasser befeuchtet erhitzt es sich beträchtlich. Auf Kupfer welches in geschlossenen Gefässen mit concentrirter Schwefel säure übergossen ist, entstehen allmählich farblose Krystalle de wasserfreien Sulfates.

Mit $2,_4$ Th. Wasser von 17° und mit $0,_{55}$ Th. von 100 bildet der Kupfervitriol schön blau gefärbte Lösungen, welch in dünner Schicht im zurückgeworfenen Lichte, besonders be künstlicher Beleuchtung, grün erscheinen. Durch Zusatz vo Salzsäure oder Chlornatrium und anderen Chlorüren wird di Vitriollösung, namentlich in der Wärme, rein grün; viel kalte Wasser macht die Flüssigkeit wieder blau, aber nochmals er wärmt geht sie wieder in grün über.

Wird der Vitriol in 1000 Wasser gelöst, so ist die blaue Farbe bei Schichten von einigen Centimetern Mächtigkeit kaum noch wahrnehmbar, tritt aber hervor, wenn man etwas Natriumacetat zugibt, da Kupfersalze organischer Säuren stärker gefärbt zu sein pflegen, als die anorganischen Kupfersalze. Doch wird die genannte Vitriollösung durch Soda oder Ammoniak noch viel deutlicher blau; selbst in der Lösung, die nur $^1/_{5000}$ Kupfersulfat enthält, eben noch wahrnehmbar. Die Krystallnadeln des Vitriols, welche aus gesättigter Lösung durch Schütteln mit Weingeist erhalten werden, bieten im auffallenden Lichte einen schwach bräunlichen Schimmer dar, welcher auch schon an dem gepulverten Salze wahrzunehmen ist.

Rührt man gepulverten Vitriol mit $2^1/_2$ Th. Wasser von 15° an, so tritt nur eine geringe Temperaturerniedrigung ein.

In concentrirter Salzsäure löst sich der Vitriol unter Erkältung und gibt bei weiterer Abkühlung grüne Nadeln von Kupferchlorid $Cu\,Cl^2 + 2\,O\,H^2$, indem Schwefelsäure verdrängt wird; digerirt man die Flüssigkeit mit metallischem Kupfer, so fällt auf Zusatz von Wasser weisses Chlorür $Cu^2\,Cl^2$ in microscopischen Tetraëdern heraus.

Prüfung. Der Kupfervitriol krystallisirt leicht mit andern Sulfaten zusammen und ist daher besonders auf Eisen, Zink, Magnesium, Aluminium, Kalium und Natrium zu untersuchen. Man fällt zu diesem Zwecke seine angesäuerte wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff und wascht das Schwefelkupfer mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Filtrat darf keinen Verdampfungsrückstand liefern. An den rohen Kupfervitriol werden in Betreff der Reinheit je nach seiner besondern Verwendung in der Technik geringere Anforderungen gestellt; zu besonderen Zwecken dient geradezu ein aus den Sulfaten des Eisens und des Kupfers bestehender Vitriol, meist von der Krystallform des Eisenvitriols. Nur wenn der letztere weniger als $^1/_{10}$ beträgt, zeigt das Salz die Form des Kupfervitriols und auf je 1 Mol. $S\,O^4$ die entsprechenden 5 Mol. Wasser.

Geschichte. Der Kupfervitriol, chalcanthum der Griechen, atramentum sutorium der Römer, wurde bei den Alten oft mit Grünspan und Eisenvitriol verwechselt. Schon PLINIUS schilderte die Krystallisation des ohne Zweifel stark eisenhaltigen Kupfervitriols, welcher in Spanien aus Grubenwasser erhalten werde, und hob dessen Glasglanz hervor. Der Ausdruck vitreolum oder vitriolum, z. B. bei ALBERTUS MAGNUS, scheint sich in der That auf vitrum zu beziehen. Wie PLINIUS kannte auch GEBER den Vitriol der „Kupferinsel“ Cypern, der daher auch

wohl als Cuperosa bezeichnet wird (vergl. jedoch Geschichte des Eisenvitriols). BASILIUS VALENTINUS nannte den blauen Vitriol aus Ungarn den besten und überzeugte sich, dass das daraus abgeschiedene Metall wieder Vitriol liefern könne. ANGELUS SALA zerlegte 1608 denselben laut seiner „Anatomia vitrioli“ durch Destillation in schwefelige Säure (Aqua vitrioli secunda odorifera), verdünnte Schwefelsäure (Spiritus vitrioli acidus), concentrirte Schwefelsäure (Oleum vitrioli) und Kupferoxyd (Terra vitrioli nigra). HELMONT (1644) und GLAUBER (1648) gaben Vorschriften zur Darstellung des Kupfervitriols.

§ 279. KUPFERAMMONIUMSULFAT. — CUPRUM SULFURICUM AMMONIATUM.

Darstellung. Das Kupfer ist im hohen Grade zur Verbindung mit Ammoniak geneigt; Kupferoxyd oder metallisches Kupfer in Berührung mit lufthaltigem Ammoniak gehen sehr reichlich in Lösung und ebenso das frisch gefällte Kupferhydroxyd. Entwässerter Kupfervitriol erhitzt sich mit trockenem Ammoniak und liefert ein tiefblaues Pulver $SO^4Cu + 5NH^3$, welches an der Luft das Ammoniak gegen eben so viele Mol. Wasser austauscht. Während in dieser Verbindung, welche selbst über Schwefelsäure das Ammoniak festhält, alle 5 Mol. Wasser durch Ammoniak ersetzt sind, entsteht auf nassem Wege die als *Kupfersalmiak* bezeichnete noch wasserhaltige Verbindung. Man erhält sie, indem man 1 Th. gepulverten Kupfervitriol in 3 Th. Ammoniak ($0{,}960$ sp. Gew.) auflöst und dem gewöhnlich vorhandenen Eisen Zeit gibt, sich als Hydroxyd abzuscheiden, worauf man die filtrirte Flüssigkeit in der Kälte mit 6 Th. Weingeist von $0{,}830$ spec. Gew. überschichtet. Statt der auf diese Weise allmählich entstehenden grossen Krystalle scheidet sich die Verbindung beim Zusammenschütteln des Weingeistes und der Lösung sofort als Krystallpulver aus. Das Präparat wird in dünner Schicht zum Trocknen ausgebreitet und sogleich in Glas aufgehoben.

Zusammensetzung.	SO^4Cu	159	$64{,}9$
	OH^2	18	$7{,}4$
	$4NH^3$	68	$27{,}7$
	$SO^4Cu + OH^2 + 4NH^3$	245	$100{,}0$

Eigenschaften. Man erhält leicht sehr lange, mit zahlreichen Flächen versehene Prismen des rhombischen Systems

von prächtiger sattblauer Farbe. Mit $1_{,5}$ Th. Wasser gibt d Verbindung eine auch bei künstlicher Beleuchtung unveränder blaue Lösung; bei Zusatz von viel Wasser fallen blassblau oder grüne basische Kupfersulfate heraus, während Ammonium sulfat gelöst bleibt. Aus der gesättigten Lösung wird da Kupfer durch Zink, nur langsam durch Eisen oder Zinn, abge schieden. Beim Schütteln mit Arsen entsteht Kupferoxydu in Wasser gelöste arsenige Säure fällt sogleich alles Kupfe als grüngelbes Arsenit AsO^3CuH (bei 100° getrocknet). Ge pulvertes Anhydrid As^2O^3 wirkt ebenso, doch langsamer.

Wenn das Präparat an der Luft liegen bleibt, verliert e alsbald Ammoniak und Wasser und verwandelt sich in ein Ge menge basischer Sulfate. Wird es auf 150° erwärmt, so bleib die grüne Verbindung $SO^4Cu + 2NH^3$, welche als Ammonium sulfat $SO^4(NH^4)^2$ aufgefasst werden kann, worin H^2 durch C vertreten ist.

Bei 200° verliert dieses *Cuprammoniumsulfat* ein Mo NH^3 und bei 260° bleibt wasserfreies Sulfat zurück, welche sich bei raschem Erhitzen oxydulhaltig zeigt.

Prüfung. Man bestimmt durch gelindes Glühen den Ge wichtsverlust des Präparates (= $35_{,1}$), löst den Rückstand in Wasser und untersucht ihn, wie bei Kupfervitriol an gegeben. Die monoklinischen hellblauen Krystalle des Salze $SO^4Cu + SO^4(NH^4)^2 + 6OH^2$ sind nicht mit dem offi cinellen Kupferammoniumsulfat zu verwechseln; sie verliere beim Glühen $60_{,2}$ pC.

Geschichte. Die schon 1597 von LIBAVIUS wahrgenommene Blaufärbung des Messings durch Ammoniak wurde 1671 durch BOYLE zur Nachweisung des Kupfers empfohlen, das officinelle Präparat zuerst 1693 von STISSER dargestellt und als Arcanum epilepticum in den Arzneischatz eingeführt.

XXVI. SILBERSALZE.

---

§ 280. SILBERNITRAT. — ARGENTUM NITRICUM.

Bildung. Das Silber löst sich in Salpetersäure von 1,2 sp. ew. je nach der Beschaffenheit des Metalles, der Temperatur d der Menge der Säure in etwas verschiedener Weise. Bei cht überschüssiger Säure in gelinder Wärme entwickelt sich ichlich Stickoxyd und die an der Luft daraus entstehenden ämpfe N^2O^4:



$$\underset{3 \times 108 = 324}{3\,Ag} \cdot \underset{4 \times 63 = 252}{4\,NO^3H} = 2\,OH^2 \cdot 3\,NO^3Ag \cdot \underset{\text{Stickoxyd}}{NO}$$

Bei mehr Säure und Vermeidung einer 50° übersteigenden emperatur bleibt die Gasentwickelung beschränkt, indem hauptchlich N^2O^4 entsteht und von der Salpetersäure einigermassen rückgehalten wird.

Darstellung. Man übergiesst 324 Th. reines Silber mit o Th. reiner Salpetersäure von 1,185 sp. G. (entsprechend etwas ehr als 252 Th. NO^3H) und unterstützt die nach einiger it abnehmende Einwirkung schliesslich durch Erwärmung. endet man fein zertheiltes lockeres Silber (§ 8) an, so es vielmehr nöthig, die Reaction durch Verdünnung etwas zuschwächen.

Die angemessen concentrirte Lösung liefert beim Erkalten ystalle des reinen Nitrates, welche durch Abspritzen mit öglichst wenig kaltem Wasser und Abtropfen von der Mutterige befreit und an warmer staubfreier Stelle im Dunkeln geocknet werden. In der Mutterlauge bleiben etwaige Spun der noch weit leichter löslichen Nitrate des Zinks und ipfers zurück. Bei fabrikmässiger Darstellung lässt sich ion die grosse Krystallisationsfähigkeit des Silbernitrates zur inigung desselben benutzen.

Um die Krystalle vollkommen neutral zu erhalten, werden in möglichst gelinder Hitze geschmolzen und aus der Hälfte es Gewichtes warmen Wassers umkrystallisirt.

Zusammensetzung.	NO^3	62	36,5
	Ag	108	63,5
	NO^3Ag	170	100,0

Eigenschaften. Die meist tafelförmigen, oft sehr anseh-lichen Krystalle des Silbernitrates, von $4{,}34$ spec. Gew., gehö-ren dem rhombischen System an. Bei sorgfältigster Da-stellung verändern sie weder rothes noch blaues Lakmuspapi-und sind für sich, auch in wässeriger Lösung, selbst mona-lang dem Sonnenschein ausgesetzt, vollkommen lichtbeständ-nicht aber bei Gegenwart organischer Stoffe. Auf diese wir-das Silbernitrat in vielen Fällen energisch zerstörend und wi-seinerseits reducirt. Die Haut, Papier, Leinewand u. s. werden z. B. dadurch schwarz gefärbt; die Flecken lassen si-beseitigen durch Ueberführung derselben in Jodsilber vermitte-Befeuchtung mit weingeistiger Jodlösung. Das Jodsilber u-überschüssige Jod verschwinden beim Waschen mit conce-trirter Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefeligsaur-Natrium, § 220); ebenso gelingt die Reinigung durch Befeu-tung mit Salzsäure und nachherige Behandlung mit Ammonia-auch vermittelst *des sehr giftigen* (!) Cyankaliums.

Zur Auflösung bedarf das Silbernitrat nur $0{,}82$ Th. Wass-von $0°$, $0{,}77$ bei $20°$ und 26 Th. Weingeist von $0{,}817$ sp. (95 Vol. Proc.) bei $15°$ oder 5 Th. kochenden Weingei-Concentrirte Salpetersäure vermag nur wenig Silbernitrat a-zunehmen. Die gesättigte wässerige Lösung siedet erst b-$125°$. Das salpetersaure Silber schmilzt schon in der e-fachen Weingeistflamme im Glasrohr bei nahezu $200°$ ohne Ze-setzung zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche be-Erkalten wieder zu einer rein weissen krystallinischen Mas-erstarrt. Längere Zeit in etwas höherer Temperatur in Flu-erhalten, zeigt das nach dem Erkalten in Wasser gelöste Sa-schwach alkalische Reaction, bedingt durch Silberoxyd Ag^2-welches hierbei, neben Nitrit NO^2Ag entsteht. In der Glü-hitze zerfallen beide Verbindungen unter Entwickelung v-Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Stickstoff. Das Nitrit wird a-am Lichte sehr leicht schwarz, indem es sich wenigstens obe-flächlich mit Metall bedeckt: $2NO^2Ag = NO . NO^3Ag . A$-Noch rascher tritt dieses in Berührung mit organisch-Stoffen ein. Das beim Schmelzen des salpetersauren Silbe-leicht auftretende Nitrit, wie übrigens auch das Oxyd, vermi-dert daher ganz wesentlich die Haltbarkeit des Nitrates.

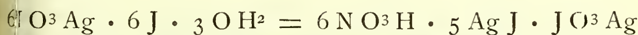
Aus der Auflösung desselben wird durch ätzende Alkali-und alkalische Erden, auch Magnesia und Magnesia alba, all-Silber als braunes Ag^2O gefällt; dieses liefert, in Ammonia-gelöst, nach vorsichtigstem (!) Trocknen auf Filtrirpapier schwa-zes, äusserst gefährlich explodirendes Knallsilber $Ag^2O(NH^3)$-Doch erhält man durch Mischung concentrirter Silbe-nitratlösung mit starkem Ammoniak im Ueberschuss eine far-

.ösung, woraus grosse rhombische Prismen $NO^3Ag(NH^3)^2$ ıllisiren, die sich im Lichte schwärzen und in der Wärme Silberspiegel geben. — Die Carbonate der Alkalimetalle weissliches, in Ammoniak lösliches Silbercarbonat.

ı metallischem Zustande wird das Silber aus der Nitrat- ; durch sehr viele Metalle abgeschieden, z. B. durch Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Quecksilber, auch durch Arsen, on und Wismut. Aus concentrirter Silberlösung fällt lang- :rystallinisches Metall heraus, wenn stundenlang Wasser- hindurchgeführt wird; nach einiger Zeit verwandelt sich ilber in Berührung mit der in Freiheit gesetzten Säure rit NO^2Ag, welches schwer lösliche Salz schliesslich in ı Säulen herauskrystallisirt. War die Auflösung des dem che unterworfenen Silbernitrates verdünnt, so vermag die Säure nicht, das anfangs ausgeschiedene Silber in Nitrit uführen.

)rganische Stoffe wirken sehr ungleich auf die Silber- ösung; mit einigen wie z. B. Chinin und Coffeïn tritt das ohne weiteres zu gut krystallisirenden Verbindungen zu- en. Auch diejenigen, welche die Reduction herbeiführen, ı grosse Unterschiede. Sehr rasch reduciren die Aldehyde, ders Aldehydammoniak und Chloralhydrat, dem eine Spur oniak zugesetzt wird, auch Milchzucker und Traubenzucker. ende, mit nur sehr wenig Ammoniak versetzte Lösung dieser Zuckerarten, in welche etwas Silbernitratlösung ı 100 Wasser) fällt, wird gelb und fluorescirt; etwas mehr oniak veranlasst die Ausscheidung von sehr lockerem Sil- velches bei angemessener Verdünnung in Form eines schön elnden Wandbeleges erhalten wird. Anders verhält sich ucker (vergl. § 82).

odtinctur fällt aus Silbernitrat ein Gemisch von Jodür odat:



$$6 NO^3Ag \cdot 6 J \cdot 3 OH^2 = 6 NO^3H \cdot 5 AgJ \cdot JO^3Ag$$

)as geschmolzene und in Stangen ausgegossene Silber- , *Höllenstein*, *Argentum nitricum fusum*, ist bei mässiger dargestellt eine glänzend weisse, sehr spröde, auf dem e strahlig krystallinische Masse, welcher die Eigenschaften rystallisirten Nitrates zukommen. Um den Stangen die irurgischen Zwecken erforderliche grössere Festigkeit zu , haben manche Pharmacopöen für den Höllenstein einen z von Kaliumnitrat vorgeschrieben. Unzweckmässiger : beträgt dieser Salpeter nach einigen Vorschriften das elte vom Gewichte des Silbernitrates. Wird ein solches nge geschmolzen, so entstehen darin ganz erhebliche

Mengen von Salpetrigsäuresalz, was aus den oben pag 7 angedeuteten Gründen besser vermieden würde. Es gü 98 Th. Silbernitrat mit 1 bis 2 Th. Salpeter zu schmelze einen wenig brüchigen Höllenstein zu erhalten.

Prüfung. Für die Receptur ist neutrales oder doch le falls nicht entschieden sauer reagirendes salpetersaures Sil zu verlangen, sei es in krystallisirter, sei es in geschmolzen Form. Es darf nicht durch theilweise Reduction sein vo kommen weisses Aussehen eingebüsst haben, was unvermeidli eintritt, wenn das Nitrat in Berührung mit irgend welchen Stoff organischer Natur aufbewahrt wird; Amiant oder Glaspul dienen dazu besser. Fällt man die Silbernitratlösung mit Sa säure, so muss das Filtrat im Wasserbade ohne Rückstand verdampfen. Enthielte das Silbernitrat Blei oder Wismut, würde das Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt werde Mit Schwefelsäure prüft man die Silberlösung auf Blei erst na gehöriger Verdünnung, weil Silbersulfat 80 bis 90 Th. Wass zur Lösung erheischt.

Handelt es sich um salpeterhaltiges Silbernitrat, da einigermassen beträchtlichem Zusatze von Kaliumnitrat n noch undeutlich krystallinisch erscheint, so ist dieses a dem Filtrate vom Chlorsilber durch wiederholtes E dampfen mit etwas Salpetersäure zu gewinnen und nöt falls bei 100° getrocknet dem Gewichte nach zu bestim Anderseits kann das Silber als Chlorsilber oder durch Ku draht metallisch ausgefällt und gewogen oder aber, weit zw mässiger, durch titrirte Auflösung von Kaliumsulfocyanat (h dankalium) oder Kochsalz nach Anleitung der volumetrischen A lyse bestimmt werden. — War unreiner Salpeter zur Ver dung gekommen, so enthält das Präparat Chlorsilber.

Geschichte. Auf Leinwand altägyptischer Mumien wi einmal Silberflecke nachgewiesen und daraus auf die Bekann schaft der Aegypter mit dem Silbernitrat geschlossen. Ge verstand dasselbe in Krystallen darzustellen und ALBER MAGNUS besprach die schwer von der Haut zu tilgenden Fle welche dieses Salz erzeuge. ANGELUS SALA machte um 1 auf die ätzenden Wirkungen des „Magisterium argenti oder Crystalli Dianae“ aufmerksam und lehrte dieselben schme Lapis infernalis kommt in deutschen Apothekentaxen zu des XVII. Jahrhunderts vor; krystallisirt hiess das Salz auc Vitriolum Lunae.

XXVII. GOLDSALZE.

---

§ 281.

UMGOLDCHLORID. — AURI-NATRIUM CHLORATUM.

as Gold löst sich in Königswasser (p. 528) zu einer ben, in concentrirtem Zustande braunrothen Flüssigkeit, elcher bei Ueberschuss von Gold und Salzsäure gelbe, sliche Prismen und Octaëder $Au\,Cl^3\,H\,Cl + 4\,O\,H^2$ er- werden.

ein zertheiltes Gold gibt im Chlorstrome $Au\,Cl^2$, welches o ° in Metall und Chlorid $Au\,Cl^3$ zerfällt; letzteres subli- n raschen Chlorstrome bei 300 ° zu röthlichen Nadeln. durch heisses Wasser wird das Dichlorid in gleicher erlegt; aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt rgfältigem Eindampfen die dunkelrothgelbe Verbindung $+ 2\,O\,H^2$, welche bei 150 ° das Wasser abgibt, bei in Chlorür $Au\,Cl$ übergeht und schliesslich in die Ele- zerfällt.

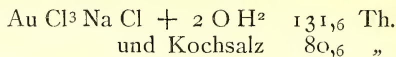
t Chlorüren, Bromüren, Jodüren des Ammoniums, der etalle, des Calciums, Strontiums, Baryums und des siums geht das Goldchlorid $Au\,Cl^3$ zahlreiche krystalli- Verbindungen ein. So z. B. das folgender Formel ent- ende Natriumgoldchlorid:

$Na\,Cl$	58,5	14,7
Au	196,0	49,4
$3\,Cl$	106,5	26,8
$2\,O\,H^2$	36,0	9,1
$Au\,Cl^3\,Na\,Cl + 2\,O\,H^2$	397,0	100,0

an erhält dasselbe in grossen rhombischen Prismen, wenn e im Wasserbade hergestellte concentrirte Lösung von lorid und Kochsalz über Aetzkalk stehen lässt. Das ilt hier wie im Wasserbade das Krystallwasser zurück.

e Pharmacopöen haben nicht diese bestimmte Verbin- sondern eine Mischung derselben mit Chlornatrium auf- nen; für die Handhabung des Präparates in der Receptur n der That zweckmässig, dasselbe gleichsam mit Koch- rdünnt vorräthig zu halten. Pharmacopoea Germanica isst 65 Th. Gold in 260 Th. Königswasser auflösen, im bade eindampfen und mit 100 Th. Kochsalz zur Trockne

bringen. 65 Gold geben $100{,}_3$ $AuCl^3$ und würden sich $19{,}_4$ Chlornatrium nebst Wasser zu $131{,}_6$ des obigen Do chlorides vereinigen. Das Präparat ist demnach gemisch



$AuCl^3NaCl + 2OH^2$ $131{,}_6$ Th.
und Kochsalz $80{,}_6$ „

das Gewicht des Gemenges beträgt also $212{,}_2$ Th.

und 100 Th. desselben enthalten 47 Th. $AuCl^3$ entsprec $30{,}_6$ Th. Gold.

Ein solches Präparat, von der gelben Farbe des reinen Do salzes, ist mehr als dieses geneigt Wasser anzuziehen, gan sonders, wenn versäumt wurde, reines Chlornatrium zu neh und muss schon deswegen sorgfältig aufgehoben, sowie Rücksicht auf die leicht eintretende Reduction, welcher Goldsalze unterliegen, vor Staub geschützt werden. Dem L widersteht es in reinem Zustande sehr wohl.

Die gelbe, Lakmus röthende Lösung des Präparates die Haut dauernd roth; durch die verschiedensten reduc wirkenden anorganischen und organischen Stoffe wird das abgeschieden und bildet z. B. beim Kochen der verdü Lösung mit Oxalsäure einen zarten violetten Spiegel.

Ammoniak fällt aus der Lösung braungelbes Knal $Au^2O^3(NH^3)^4$, welches durch Schlag und Druck unter he Verpuffung in Stickstoff, Wasser, Ammoniak und Metall legt wird. Weder Kali und Natron, noch ihre Carbonat zeugen Niederschläge, weil das Oxyd Au^2O^3 sich den All gegenüber wie eine Säure verhält und lösliche Salze b $AuO^2K + 3OH^2$ z. B. kann krystallisirt erhalten we Ebenso gibt die Goldlösung mit Magnesia die entsprech braune, aber nicht in Wasser lösliche Verbindung (AuO^2) gemengt mit Hydroxyd (Goldsäure) $Au(OH)^3$.

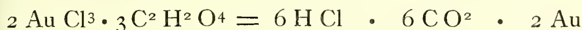
Kaliumsulfocyanat ruft in der Goldlösung einen gelbro äusserst fein krystallinischen Niederschlag hervor, welcher Umschütteln wieder leicht verschwindet. Ammoniak erzeu dieser Lösung keinen Niederschlag mehr; setzt man Natro so färbt sich das Gemisch blau und lässt Gold fallen.

Das durch Schwefelwasserstoff erhaltene braunschw Schwefelgold ist in Cyankalium leicht löslich, wenige Schwefelammonium.

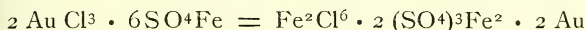
Jodkalium zu Goldlösung getropft, veranlasst die Abs dung von Jod und gelbem Goldjodür AuJ; bei mehr Jodk bildet sich grünes Jodid AuJ^3 und noch weiterer Zusatz Jodkalium wirkt lösend; Schwefelkohlenstoff nimmt aus Mischung viel Jod auf.

Bromkalium erzeugt keine Fällung, da Bromgold in Wasser leicht löslich ist.

Die *Prüfung* des Präparates hat sich hauptsächlich auf den Goldgehalt zu beziehen. Man reducirt zu diesem Zwecke das Goldchlorid durch Einleiten von schwefeliger Säure oder erwärmt die mit etwas Schwefelsäure versetzte Auflösung einer gewogenen Menge von ungefähr 1 g des Salzes in 100 Th. Wasser mit einem Ueberschusse von Oxalsäure oder Eisenvitriol während einiger Stunden:



$$2\,Au\,Cl^3 \cdot 3\,C^2H^2O^4 = 6\,H\,Cl \cdot 6\,CO^2 \cdot 2\,Au$$



$$2\,Au\,Cl^3 \cdot 6\,SO^4Fe = Fe^2Cl^6 \cdot 2\,(SO^4)^3Fe^2 \cdot 2\,Au$$

Nicht weniger gut eignet sich zur Abscheidung des Goldes eine Auflösung von Choralhydrat, welche man mit Kali aufkocht; die Reduction erfolgt auf Kosten der vom Chloral (nach p. 11) gelieferten Ameisensäure.

Beim Glühen verliert das Natriumgoldchlorid nur schwer das an Gold gebundene Chlor, so dass der Goldgehalt auf diese Art nicht leicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann. Enthält das Präparat freie Säure, so erzeugt ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab in der Nähe desselben Nebel.

Geschichte. Aurum potabile, Panacea auri, Tinctura solis, Essentia auri hiessen berühmte goldhaltige Arzneimittel, zu deren Bereitung während des Mittelalters bis in unsere Zeit zahlreiche Vorschriften gegeben wurden. Die meisten Präparate enthielten wohl Goldchlorid, einige jedoch Schwefelsalze des Goldes, z. B. Auflösung von Schwefelgold in Schwefelkalium. Durch Zusätze von Aether, Alcohol, ätherischen Oelen musste das Gold aus diesen Präparaten bald abgeschieden werden.

Schon von Boerhaave (1732) und früher wurde die Darstellung kochsalzhaltigen Natriumgoldchlorides gelehrt; 1811 empfahl es J. A. Chrestien in Paris aufs neue gegen lymphatische Krankheiten und Syphilis, gegen welche die Goldpräparate auch früher gedient hatten.

Krystallisirtes Goldchlorid hatte schon Basilius Valentinus beobachtet.

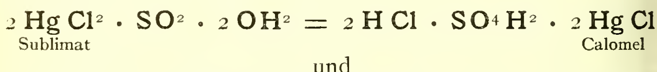
XXVIII. QUECKSILBERVERBINDUNGEN.

---

§ 282. QUECKSILBERCHLORÜR. CALOMEL. — HYDRAR-GYRUM CHLORATUM MITE.

Vorkommen. Unter dem Namen Hornquecksilber ode Quecksilberhornerz findet sich krystallisirtes Quecksilberchlorü als seltenes Mineral z. B. bei Moschel in der Pfalz

Bildung. Durch directe Vereinigung des kochende Quecksilbers mit Chlor entsteht Calomel, aber gemengt mi Chlorid und je nach Umständen auch mit Metall. Er bilde sich ferner durch Einwirkung von schwefeliger Säure, Eisen vitriol (unter Mithülfe von Aetzlauge) und vieler anderer reduc: render Mittel auf das Chlorid, z. B.



$$2\,HgCl^2 \cdot SO^2 \cdot 2\,OH^2 = 2\,HCl \cdot SO^4H^2 \cdot 2\,HgCl$$

Sublimat — Calomel

und



$$2\,HgCl^2 \cdot 3\,SO^4Fe = (SO^4)^3Fe^2 \cdot FeCl^2 \cdot 2\,HgCl$$

Ferner können Quecksilberoxydulnitrate durch Salzsäur oder Kochsalz zersetzt werden, aber dem niederfallenden Calo mel mischen sich leicht basische Nitrate bei, so dass scho deswegen Quecksilberchlorür zu medicinischer Anwendung nich auf diese Art dargestellt werden darf. Metallisches Quecksilbe bildet bei anhaltendem Schütteln mit nicht überschüssigem Eisen chlorid Calomel (vergl. § 314).

Darstellung. Man reibt 4 Th. Sublimat und 3 Th. Queck silber unter Befeuchtung mit Weingeist genau zusammen, trockne das Pulver und unterwirft es der Sublimation im gläsernen Kol ben. Auf 4 Sublimat würden eigentlich schon $2{,}_{95}$ Th. de Metalles genügen; der geringe Ueberschuss ist sehr zweck mässig, um der vollständigen Reduction des Chlorides siche zu sein und empfiehlt sich auch mit Rücksicht auf Verunreini gungen des Quecksilbers, welche in geringer Menge vorhande zu sein pflegen. Das Pulver wird in dünner Schicht in eine im Sandbade stehenden Porzellanschale erhitzt, wodurch die Bildung des Calomels schon vollständig erfolgt, die letzte Reste von Feuchtigkeit beseitigt werden und auch der etwaige unbedeutende Ueberschuss von Quecksilber entweicht, welche den Calomel grau färben würde.

Dieses muss an einer Stelle vorgenommen werden, elche den Arbeiter gegen die schädlichen Dämpfe schützt; i nur einiger Aufmerksamkeit lässt sich leicht diejenige Temratur einhalten, welche zur Verdampfung des Quecksilbers, cht aber zur Verflüchtigung des Calomels hinreicht. Die erauf folgende Sublimation des letztern wird aus dem Sandde vorgenommen; bei richtiger Leitung derselben legt sich r Calomel in der obern Hälfte des Kolbens in dichten kryallnischen Krusten an, während weniger flüchtige oder feuerständige Verunreinigungen auf dem Boden liegen bleiben. Diese nnen sogleich nach dem Erkalten herausgeschüttelt werden, orauf es gelingt, den Calomel ohne Beschädigung des Kolbens ozulösen, wenn man ihm einige Zeit gewährt, um sich bei illigem Erkalten von der Glaswand etwas zurückzuziehen; den Stellen, wo dieses nicht eintritt, hilft man im Gegeneil durch vorsichtiges rasches Erhitzen nach.

Der Calomel wird durch Zerreiben und Schlämmen mit 'asser in möglichst feines Pulver verwandelt und auf dem ltrum mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen; das ltrat darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden.

Von diesem Präparate ist der *Dampfcalomel* zu unterheiden. Calomeldampf, durch einen starken erwärmten Luftrom in einen weiten Raum getrieben, verdichtet sich zu einem cht krystallinischen äusserst zarten Pulver; war der Calomel ei von Chlorid und Metall, so wird auch das sublimirte Präarat allen Anforderungen genügen. Bei Anwendung von 'asserdampf mischt sich leicht Sublimat bei.

Zusammensetzung.			
	Hg	$200,_0$	$84,_9$
	Cl	$35,_5$	$15,_1$
	Hg Cl	$235,_5$	$100,_0$

Das spec. Gew. des Calomeldampfes ist bei 440° zu $8,_2$ s $8,_{35}$ (Luft = 1) oder nahezu 118 (Wasserstoff = 1) genden worden. Will man Calomel $Hg^2 Cl^2$ schreiben, so wäre e Dampfdichte = 235, denn

2 Vol.	Quecksilber	$200,_0$
1 „	Chlor	$35,_5$
1 Vol.	$Hg^2 Cl^2$	$235,_5$

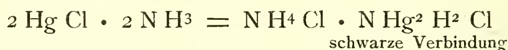
Dieser Widerspruch lässt sich durch die Annahme erklären, er Dampf des Calomels sei ein Gemenge von

	1 Volum	Quecksilber	100
mit	1 „	Quecksilberchlorid	$135,_5$
	2 Volumina	Calomel	$235,_5$
	1 „	„	$117,_{75}$

Dass der Calomel in der Glühhitze jedoch vollständig in jene Art zerfalle und beim Erkalten wieder hergestellt werde, ist keineswegs endgültig bewiesen.

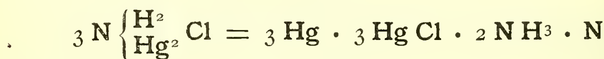
Eigenschaften. Bei langsamer Abkühlung bildet der Calomeldampf leicht zerreibliche weisse Krystalle des quadratischen (tetragonalen) Systems von nahezu 7 spec. Gew., welche beim Zerreiben ein gelbliches Pulver liefern. Erfolgt die Verdichtung rascher, so erhält man faserig krystallinische Krusten von geringer Härte oder ein amorphes Pulver. Der Calomel ist ohne Geschmack, ohne Wirkung auf Lakmuspapier, unlöslich in Wasser und Alcohol. Beim Erhitzen färbt er sich gelb und verdampft, selbst in zugeschmolzenem Rohre, ohne vorher zu schmelzen. Bringt man befeuchtetes blaues Lakmuspapier in ein Röhrchen, aus welchem Calomeldampf mit grosser Lebhaftigkeit entweicht (am besten in der bei Salmiak § 209 angegebenen Art), so färbt es sich bald entschieden roth. Der Calomel gibt nachher an Wasser Spuren von Sublimat ab, auch wenn dieses vor der Erhitzung nicht der Fall gewesen war.

Schüttelt man Calomelpulver mit Ammoniak, so entstehen Salmiak und ein schwarzes Pulver:



$$2\,HgCl \cdot 2\,NH^3 = NH^4Cl \cdot \underbrace{NHg^2H^2Cl}_{\text{schwarze Verbindung}}$$

Letztere Verbindung, welche bei 80° ohne Veränderung getrocknet, sogar mit Wasser gekocht werden kann, ist als Salmiak aufzufassen, worin H^2 durch Hg^2 vertreten ist. In höherer Temperatur zerfällt sie wie folgt:



$$3\,N\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix}\right.Cl = 3\,Hg \cdot 3\,HgCl \cdot 2\,NH^3 \cdot N$$

Die von jenem Quecksilbersalmiak abfiltrirte farblose ammoniakalische Flüssigkeit enthält noch viel Quecksilber und Chlor; sie wird durch Sodalösung erst in der Wärme getrübt und lässt mit Jodkalium oder Bromkalium versetzt alsbald ein weisses Krystallpulver fallen.

Mit Salmiak der Sublimation unterworfen, gibt der Calomel hauptsächlich zu folgender Umsetzung Veranlassung:



$$2\,HgCl \cdot NH^4Cl = Hg \cdot NH^4Cl + HgCl^2 \cdot$$

Das Doppelchlorid ist weniger flüchtig, als seine beiden

ɜstandtheile und sublimirt in Rhomboëdern, welche aus Wasser it Krystallwasser anschiessen.

Durch ätzende Alkalien und alkalische Erden, auch durch e Carbonate des Kaliums, Natriums, Lithiums, nicht durch carbonate (CO^3NaH oder CO^3KH) wird befeuchteter alomel ebenfalls grau und schwarz; ebenso durch Magnesia ba. Von geringer Wirkung, selbst bei kurzem Kochen, sind e Carbonate des Baryums, Calciums, Strontiums.

Dieselbe Umwandlung des Calomels zu Oxydul wird auch egünstigt durch das Licht und die Gegenwart organischer ubstanzen.

Salzsäure und Salpetersäure greifen schon in der Kälte en Calomel etwas an, weit weniger wirken Phosphorsäure und chwefelsäure; durch Cyanwasserstoffsäure wird er mit grösster eichtigkeit in Metall, Quecksilbercyanid, Sublimat und Salzure verwandelt. Auch durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel, ässerige Sulfüre und Phosphor wird der Calomel leicht angeiffen.

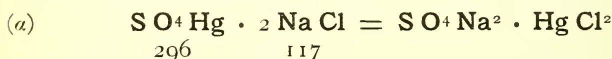
Manche Salze, vorzüglich die concentrirten Lösungen der aloïdsalze, vermögen ebenfalls den Calomel anzugreifen, so ass ein Quecksilbersalz im Filtrat nachzuweisen ist. Festes iioschwefelsaures Natrium zersetzt schon beim Schütteln gealverten Calomel, indem sich metallisches Quecksilber und chwarzes Schwefelquecksilber ausscheiden und die Masse durch as austretende Krystallwasser feucht wird; beim Erwärmen itwickelt sich schwefelige Säure. Erwärmt man Calomel geade mit der Auflösung des Thiosulfates, so erhält man rothes chwefelquecksilber.

Prüfung. Das Microscop kann wohl mancherlei fremdtige Substanzen im Calomel nachweisen, nicht aber mit Sicherɜit darüber Aufschluss geben, ob derselbe z. B. durch Fällung argestellt sei. Sublimirter, nicht auf das feinste zerriebener alomel bietet unter Umständen dieselben Krystallformen dar, ie auf nassem Wege erhaltener. Er muss weiss, höchstens st unmerklich gelblich aussehen, ohne Rückstand flüchg sein, dabei weder Ammoniak noch Untersalpetersäure usgeben und soll von Weingeist und Wasser, selbst bei mehrtündigem Verweilen im Wasserbade, nicht angegriffen werden. ie Filtrate dürfen auch nach dem Aufkochen Lakmus nicht verndern und durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. nthielte der Calomel metallisches Quecksilber, so würde er ei kurzem Schütteln mit verdünnter Salpetersäure $1{,}_{09}$ ein ietallhaltiges Filtrat liefern.

Geschichte. Calomel scheint in Europa im XVI. Jahr hundert bekannt geworden zu sein; Chinesen und Japaner ver standen ihn schon weit früher darzustellen. Die Vorschrift daz gab um 1607 QUERCETANUS; CROLL, BEGUIN, SALA und an dere Chemiker des XVII. Jahrhunderts bereiteten Calomel durc Sublimation des Chlorids mit Metall und nochmalige, häufi noch sechsmal wiederholte Sublimation des Präparates, fü welches zahlreiche Benennungen üblich wurden, z. B. Aquil alba, Draco mitigatus, Mercurius dulcis, Panchymagogum mer curii, auch wohl einfach Mercurius sublimatus. Den wunder lichen Phantasienamen Calomel erhielt das Quecksilberchlorü von TURQUET DE MAYERNE. Auf nassem Wege vermittels schwefeliger Säure hatte vermuthlich schon BASILIUS VALEN TINUS Calomel aus Sublimatlösung erhalten, N. LÉMERY durc Salzsäure oder Kochsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxydul Letzterer erkannte, dass der Calomel mehr Quecksilber ent halte, als der Sublimat.

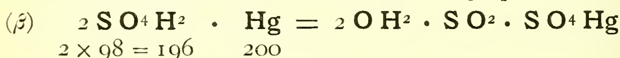
§ 283. QUECKSILBERCHLORID. SUBLIMAT. — HYDRARGYRUM BICHLORATUM CORROSIVUM.

Darstellung. Man unterwirft Quecksilbersulfat und Chlor natrium der Sublimation:



$$(\alpha)\qquad \underset{296}{SO^4Hg} \cdot \underset{117}{2\,NaCl} = SO^4Na^2 \cdot HgCl^2$$

Das Sulfat bereitet man durch Auflösung des Metalles i heisser Schwefelsäure von mindestens 1,83 sp. G.:



$$(\beta)\qquad \underset{2\times 98=196}{2\,SO^4H^2} \cdot \underset{200}{Hg} = 2\,OH^2 \cdot SO^2 \cdot SO^4Hg$$

196 Th. Säure sind enthalten in 212 Th. englische Schwefelsäure; aber die Einwirkung derselben auf das Quecksilber erfolgt erst in einer Temperatur mit Lebhaftigkeit, be welcher auch schon eine reichliche Verdampfung der Schwefelsäure stattfindet. Die letztere muss daher auf etwa 250 Th. vermehrt oder die Auflösung des Metalles durch Zusatz vo Salpetersäure begünstigt werden; bei der Darstellung des Sublimates in grösserem Masstabe ist das Preisverhältniss zwische Schwefelsäure und Salpetersäure entscheidend. In jedem Fall wird das Sulfat abgedampft und zur Trockne gebracht; ma überzeugt sich, dass die weisse krystallinische Salzmasse in Salzsäure ganz löslich ist, also weder Quecksilberoxydulsalz, noch me-

llisches Quecksilber beigemengt enthält. Wäre letzteres der Fall, müsste das Sulfat mit verdünnter Salpetersäure durchfeuchtet ıd unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder zur Trockne ebracht werden. Das Sulfat des Quecksilberoxyds wird beim rhitzen gelb und roth, zersetzt sich jedoch erst bei Rothglut Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Metall und Oxydulsalz, so dass leicht rein und völlig trocken herzustellen ist. Man vermischt ımit auf das genaueste die der Gleichung (*a*) entsprechende enge scharf getrocknetes Kochsalz und unterwirft die zuvor hon erwärmte Masse in gläsernen Kolben der Sublimation in er bei Calomel (§ 282) angegebenen Weise. Die Temperatur ann hierbei weit niedriger bleiben, da der Sublimat viel leichter erdampft. Das fein zerriebene Präparat wird, obwohl am Lichte eniger empfindlich, als viele andere Quecksilberverbindungen, och ebenfalls im Dunkeln aufbewahrt.

Zusammensetzung.				Dampfdichte	Wasserstoff = 1,	Luft = 1
Hg	200	73,8	1 Vol.	Hg	100	6,03
2 Cl	71	26,2	1 „	Chlor	35,35	2,45
Ig Cl^2	271	100,0	1 Vol.	Sublimat	135,5	9,38

Eigenschaften. Aus Weingeist oder Salzsäure krystalliirt der Sublimat in wohl ausgebildeten Formen des rhombichen Systems; sublimirt bildet er rein weisse, durchscheinende, veder beim Erhitzen noch beim Zerreiben gelbe Krystallkrusten. Spec. Gew. = 5,3.

Der Sublimat schmilzt in der Weingeistflamme bei 265° u einer leicht beweglichen Flüssigkeit und krystallisirt beim Erkalten wieder; er siedet bei ungefähr 300°. Kupfer, nicht ıber Gold bedeckt sich im Sublimatdampfe mit Amalgam. Tagelang bei Wasserbadtemperatur verweilend, sublimirt das Quecksilberchlorid reichlich in langen spröden Krystallnadeln.

Es wird bei 17° von 18 Th. Wasser zu einer sauer reagirenden, widerlich „metallisch" schmeckenden Flüssigkeit gelöst. Durch Zusatz von Chlornatrium lässt sich die saure Reaction aufheben; eine Sublimatlösung, welche in 40 000 Th. ıur noch 1 Th. des Salzes enthält, schmeckt und reagirt kaum ıoch wahrnehmbar, wird auch durch Schwefelwasserstoff nicht nehr gefällt. Bei 100° genügt das doppelte Gewicht Wasser zur Auflösung des Sublimats; er erfordert bei 17° nur 2,5 Th. Weingeist von 0,830 sp. G. und 4 Th. Aether zur Lösung. In Salzsäure und Salpetersäure löst sich der Sublimat reichlicher als in Wasser und wird selbst beim Kochen mit diesen Säuren oder mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt.

Ammoniak verhält sich zu Quecksilberchlorid, wie bei dem Weissen Präcipitat (§ 289) angegeben. Aetzendes Natron und Kali sowie ihre Carbonate fällen aus Sublimatlösung gelbes Oxyd, Bicarbonate (§ 227 und § 250 p. 688), anfangs weissliches, dann röthliches Oxychlorid. Carbonate des Baryums und Calciums, mit gesättigter Sublimatlösung geschüttelt, wirken in der Kälte wenig, liefern aber beim Erwärmen braunes Oxychlorid, was durch Magnesia alba schon in der Kälte erfolgt. Auch Quecksilberoxyd mit Sublimat trocken zusammengerieben oder mit der Lösung geschüttelt, verwandelt denselben in Oxychlorid.

Sublimat wird durch die verschiedensten organischen und anorganischen Substanzen in Calomel übergeführt, was namentlich in ersterem Falle (Zucker, Brechweinstein, Ameisensäure, Weingeist) durch das Licht sehr begünstigt wird. Mit Natriumthiosulfat trocken zusammengeriebener Sublimat entwickelt schon in der Kälte schwefelige Säure, indem Calomel entsteht, welcher durch grössere Mengen des Salzes in schwarzes, beim Erwärmen rothes Schwefelquecksilber übergeht.

Die wässerige Sublimatlösung verhält sich zu manchen Reagentien anders als die entsprechenden Sauerstoffsalze (Mercurisalze, Hydrargyrisalze); die Verbindung des Chlors mit dem Quecksilber ist weniger leicht aufzuheben, wie folgende Beispiele zeigen:

gibt in der Kälte mit	Bei 17° gesätt. wäss. Subl.Lösung	Quecksilbernitratlösung Mercurinitr.	Sulfat i. verd. Schwefels. Mercurisulf.
Calciumcarbonat	keine Veränderung	rothbraunen Niederschlag	gelblichen N.
Oxalsäure, 1 in 10 Wasser	keinen N.	weissen N.	weissen N.
Gerbsäure, 1 in 5 Wasser	keinen N.	rothbraunen Niederschl.	nach kurzer Zeit gelbl. N.
Kaliumbichromat, 1 in 10	keinen N.	rothen N.	keinen N.
Kaliumsulfocyanat, 1 in 10	keinen N.	schön kryst. in warmem Wass. lösl. N.	keinen N.
Natriumphosphat, 1 in 10	keinen N.	weissen N.	weissen N.

Quecksilbercyanid $Hg(CN)^2$ in Wasser verhält sich zu Oxalsäure und Kaliumsulfocyanat wie die Sauerstoffsalze, wird jedoch durch Ammoniak nicht gefällt.

Silber, Antimon, Arsen, Wismut, Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, nicht aber Gold, entziehen der Sublimatlösung Chlor und liefern Calomel oder metallisches Quecksilber.

Hühnereiweiss fällt noch aus sehr verdünnter Sublimatlösung einen Niederschlag, der in überschüssigem Eiweiss und in Haloïdsalzen, doch nicht in Sublimat, löslich ist und durch langes Auswaschen von Chlor befreit werden kann, aber quecksilberhaltig bleibt. Er entsteht daher nicht in den Haloïddoppelsalzen des Quecksilbers. Dergleichen meist gut krystallisirende Verbindungen geht der Sublimat mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium in manigfachen Verhältnissen ein.

Prüfung. Vollkommen weisser, ohne Rückstand leicht verdampfender Sublimat, welcher in den angegebenen Flüssigkeiten löslich ist, kann nicht leicht Unreinigkeiten enthalten. Nicht überflüssig ist die Prüfung auf Arsenigsäure - Anhydrid, welches in einfachster Weise mit Ammoniak ausgezogen werden kann.

Geschichte. Schon GEBER gab eine umständliche Vorschrift zur Darstellung des Sublimats vermittelst calcinirtem Eisenvitriol, Kochsalz, Alaun und Salpeter, welche ALBERTUS MAGNUS durch Weglassung der beiden letztern Salze vereinfachte. Zur Zeit des BASILIUS VALENTINUS wurde Sublimat in Venedig fabrikmässig bereitet, später in Holland. Die Darstellung desselben aus Sulfat und Kochsalz lehrte KUNKEL 1716. In früherer Zeit vermuthete man Vitriolöl in Sublimat, obwohl BASILIUS VALENTINUS bereits Salzsäure darin annahm. Auch Arsen hielt man der Giftigkeit wegen für einen Bestandtheil des Sublimats. Er wird seit 1717 innerlich gebraucht.

§ 284. QUECKSILBERJODÜR. — HYDRARGYRUM JODATUM FLAVUM.

Darstellung. 454 Th. Quecksilberjodid werden mit 200 Theilen Quecksilber unter Befeuchtung mit wenig Weingeist auf das genaueste zusammengerieben, getrocknet und in einem dünnwandigen Kolben über der Weingeistflamme unter fortwährendem Umschwenken rasch erhitzt, bis das anfangs dunkel röthlich schwarze Pulver schön zinnoberroth wird und beim

Erkalten gelbe Farbe annimmt. Je länger das Erhitzen fortgesetzt wird, doch ohne das Präparat zum Schmelzen zu bringen, desto dunkler violett wird es und desto reiner gelb zeigt es sich in der Kälte. Schmilzt man es in gelindester Wärme, so sublimiren sich schöne Krystallblättchen, gelangt aber das Jodür ins Sieden, so verdampft Quecksilberjodid während metallisches Quecksilber, welches weit weniger flüchtig ist, zurückbleibt.

Das Jodür lässt sich auch auf andere Art erhalten, z. B. durch Zusammenreiben von 127 Th. Jod und 200 Th. Quecksilber, was jeweilen nur in geringer Menge und unter Benetzung mit Weingeist zu geschehen hat, um die heftige Wärmeentwickelung zu mässigen, wodurch Jod verjagt würde.

Zunächst bildet sich das rothe Jodid; erst beim Abdunsten des Weingeistes entsteht auch Jodür, dessen gelbe Farbe durch das noch unverbundene Quecksilber einen grünen Schein erhält, weil das Metall selbst in sehr dünner Schicht bläulich aussieht. Durch anhaltendes Reiben dieses Gemenges von Metall, Jodür und Jodid kann allmählich die völlige Umwandlung desselben in ziemlich rein gelbes Jodür erreicht werden. Die Temperatur des Wasserbades führt diesen Farbenübergang sehr bald herbei, mehr aber noch das in oben angegebener Weise ausgeführte „Gelbbrennen“ des Präparates.

Calomel wird durch die entsprechende Menge Jodkalium in gesättigter wässeriger Lösung in Jodür verwandelt, ebenso wird Jodür aus Auflösungen von Quecksilberoxydulsalzen durch Jodkalium oder Jodeisenlösung gefällt. Doch ist es nicht leicht, die Zersetzung des Calomels vollständig durchzuführen und im zweiten Falle mischen sich leicht basische Salze bei.

Das in dieser oder jener Art bereitete Quecksilberjodür muss durch kurze Digestion mit verdünnter Salpetersäure (1,08) von Metall und durch wiederholtes Ausziehen mit warmem Weingeist von Jodid befreit und nach dem Trocknen im Dunkeln vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Zusammensetzung.			
	Hg	200	61,2
	J	127	38,8
	Hg J	327	100,0

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür bildet bei langsamer Sublimation in möglichst mässiger Hitze durchsichtige gelbe Kryställchen des quadratischen (oder tetragonalen) Systems, von 7,6 sp. G., welche mit denen des Calomels, in geometrischer Hinsicht auch mit denen des rothen Quecksilberjodids übereinstimmen.

Das pulverige Jodür ist ebenfalls gelb, sieht aber grünlich s, wenn etwas Metall beigemischt ist. Diese Farbe nimmt s rein gelbe Jodür einigermassen an, wenn man es mit ein nig Quecksilber unter Befeuchtung mit Weigeist zusammenbt; ein solches Gemenge wird zwar beim Erhitzen auch roth, ht aber nach dem Erkalten immer grünlich aus. Auch entkelt sich mit dem Eintreten krystallinischer Structur die be Farbe des Jodürs mehr und mehr. Es beginnt schon . 70° rothe Farbe anzunehmen, welche bei 200° sehr dunkel lett wird; bei 220° erweicht es und schmilzt bei 290°. Ueber o° verdampft es bei langsamer Erwärmung, am besten in glichst flachem Kolben, ohne merkliche Zersetzung. Rasch d stark erhitzt zerfällt ein Theil des Jodürs in Metall und did, welche sich beim Erkalten nicht wieder vereinigen. eichzeitig scheint auch etwas Oxyjodür zu entstehen.

Das Quecksilberjodür ist weniger beständig als das Chlorür. n Lichte bedeckt es sich bald, im Sonnenschein fast augencklich mit einer schwarzen Schicht von reducirtem Metall, igsamer im Dunkeln. Durch Jodwasserstoffsäure wird das Jodür Metall und Jodid zerlegt, welches letztere sich in der Säure löst. benso wirkt Jodkaliumlösung. Salzsäure und Schwefelsäure grein das Quecksilberjodür nur wenig an; heisse Salpetersäure liefert im Erkalten weisse Krystalle $(NO^3)^2Hg + HgJ^2$, welche mit asser in Jodid und Nitrat zerfallen.

Schüttelt man Queksilberjodür mit Ammoniak, so geht Jo-d in Lösung und das zurückbleibende schwarze Gemenge n Metall und Jodür zeigt nach dem Abdunsten des Ammoiks auffallend grüne Farbe. Erwärmt man das Jodür mit nmoniak, so krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrate die nig haltbare weisse Verbindung $HgJ^2 + NH^3$, welche leicht nmoniak verliert. Gesättigte Auflösung von Natriumthiosulfat rlegt das Jodür in Metall und Jodid; aus dem farbsen Filtrate beginnt sich bei 70° schon dunkel rothes hwefelquecksilber abzuscheiden.

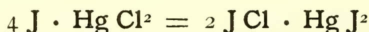
Prüfung. Das Präparat muss ohne Rückstand flüchtig in. Wasser, Weingeist oder warme verdünnte Salpetersäure ,08 sp. G.), mit Quecksilberjodür kurze Zeit geschüttelt, müsn Filtrate liefern, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gebt werden; Weingeist und Wasser dürfen dabei auch bei irzem Aufkochen nicht saure Reaction annehmen. Salpeterure wird erkannt, indem man das Jodür mit viel concentrirter hwefelsäure schüttelt und an ihre Oberfläche, nachdem sie eder klar geworden, gesättigte Eisenvitriollösung treten lässt. it Rücksicht auf die geringe Haltbarkeit des Präparates ist

ein grösserer Vorrath desselben unstatthaft; oberflächlich schwarz gewordenes Jodür kann wieder gelb „gebrannt“ und durch Weingeist von Jodid befreit werden.

§ 285. QUECKSILBERJODID. — HYDRARGYRUM BIJODATUM RUBRUM.

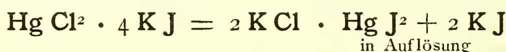
Vorkommen. Das angeblich in Mexico aufgefundene Quecksilberjodid scheint durch Selenquecksilber gefärbtes Chlorür gewesen zu sein.

Bildung. 2 Atome Jod vereinigen sich unter starker Erhitzung beim Zusammenreiben mit 1 At. Quecksilber. Wie aus den Erörterungen bei Quecksilberjodür hervorgeht, entsteht das Jodid leichter und ist beständiger als ersteres. Aus den Auflösungen der Hydrargyriverbindungen, mit Ausnahme des Cyanids, wird durch Jodmetalle Quecksilberjodid gefällt. Bei 250 ° vermag das Jod selbst dem Sublimat das Metall zu entreissen:



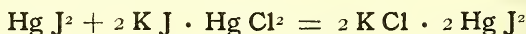
$$4\,J \cdot Hg\,Cl^2 = 2\,J\,Cl \cdot Hg\,J^2$$

Lässt man Sublimatlösung in überschüssiges Jodkalium fallen, so entsteht ein Niederschlag von Quecksilberjodid, der sich beim Umschütteln auflöst:



$$Hg\,Cl^2 \cdot 4\,K\,J = 2\,K\,Cl \cdot \underbrace{Hg\,J^2 + 2\,K\,J}_{\text{in Auflösung}}$$

Fügt man noch ebensoviel Sublimat bei, so scheidet sich alles Quecksilber als Jodid aus:



$$Hg\,J^2 + 2\,K\,J \cdot Hg\,Cl^2 = 2\,K\,Cl \cdot 2\,Hg\,J^2$$

Darstellung. Nach den beiden vorhergehenden Gleichungen sind erforderlich 271 Th. Sublimat und 332 Jodkalium; in runder Zahl 4 Th. $Hg\,Cl^2$, gelöst im zwanzigfachen Gewichte Wasser, und 5 Th. K J im doppelten Gewichte Wasser. Statt des Jodkaliums kann auch Eisenjodür dienen. Beim Zusammengiessen fällt das Jodid als amorphes Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt wird.

Man erhält das Jodid krystallinisch, wenn man zu 20 Th. Quecksilber, welche mit 200 Th. Weingeist geschüttelt werden, allmählich $25{,}4$ Th. Jod, oder soviel einträgt, dass zuletzt auch bei gelindem Erwärmen keine Entfärbung mehr eintritt. Das noch im Weingeist gebliebene Jodid kann mit Wasser ausgefällt oder

rch Abdestilliren des Alcohols schön krystallisirt gewonnen rden. Beim Zusammenreiben des Metalles mit Jod, selbst ter Befeuchtung mit Weingeist, bildet sich ein jodürhaltiges äparat, das allerdings durch Erhitzen verbessert werden nn.

Zusammensetzung:			Dampfdichte		Wasserstoff = 1	Luft = 1
Hg	200	44,1	1 Vol.	Hg	100	6,93
2 J	254	55,9	1 „	Jod	127	8,70
$Hg\,J^2$	454	100,0	1 Vol.	Jodid	227	15,63

Eigenschaften. Aus heiss gesättigten Auflösungen des ecksilberjodids in Aceton, Eisessig, absolutem Alcohol, Amylohol, Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. erhält man prachtvoll he, oft octaëdrische Krystalle des tetragonalen Systems von hezu 6 sp. G. Bis ungefähr 140° erhitzt, verändern sie sich ht, nehmen aber in höherer Temperatur gelbe Farbe an und nmelzen bei 238° zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche ffallend weniger dunkel aussieht, als das Jodür Hg J. Zuich beginnt die Verdampfung des Jodids, welches sich unrsetzt, aber in gelben Kryställchen an den Glaswänden verhtet. Diese nehmen in der Kälte wieder die rothe Farbe an, s rasch durch die ganze Masse und unter geringer Erwärng stattfindet; durch Reibung kann man diese Farbenänderung fördern.

Die aus den oben genannten Auflösungen niederfallenden hen Krystalle, z. B. aus der Eisessig-Lösung, sind häufig n gelben begleitet. Aus heissem entwässertem Glycerin krysllisirt das Quecksilberjodid gelb, seine Lösung in Aceton d Alcohol wird durch Wasser gelb gefällt, ebenso bildet sich ersten Augenblicke gelbes Jodid, wenn Jodkalium und Sumat in wässeriger Lösung gemischt werden. Die gelben ystalle des Jodids gehören dem rhombischen System an; die upe lässt die rautenförmigen gelben Blättchen leicht von n rechtwinkeligen rothen unterscheiden. Bei dem Uebergange gelben in die rothe Farbe können auch wohl einzelne rothe ystalle rhombische Formen behalten. Dieses lässt sich z. B. r gut mit Hülfe von Glycerin beobachten; sättigt man dasbe bei etwa 200° mit rothem Quecksilberjodid, so krystallien bei langsamer Abkühlung sehr blassgelbe rhombische ättchen heraus und das Microscop zeigt da und dort auch nz gleich geformte von rother Farbe, also Pseudomorphosen, ren Menge sehr langsam zunimmt. In heissem Amylalcohol,

Aceton, Schwefelkohlenstoff sind die gelben Jodidkrystall leichter löslich, als die rothen; nach dem Erkalten bilden sicl wieder gelbe, in einigen Stunden roth werdende Krystalle.

In Wasser ist das Quecksilberjodid so wenig löslich, das das bei Siedhitze ablaufende Filtrat durch Schwefelwasserstof nur eben braun gefärbt, nicht gefällt wird. Von Auflösunge der Haloïdsalze, besonders auch von Salmiak, wird das Jodi reichlich gelöst.

Durch Ammoniak wird es in ein braunes Gemenge vo $NH^2(Hg\text{-}O\text{-}Hg)J$ und HgJ^2NH^3 (oder $N^2H^6HgJ^2 + HgJ^2$ verwandelt, beim Erwärmen geht letztere Verbindung nebs Jodammonium in Lösung und liefert bei langsamer Abkühlung grosse weisse Krystallblätter, welche an der Luft bald wiede zu äusserst lebhaft glänzenden Körnern von Jodid werden.

Mit wässerigem Kali oder Natron geschüttelt, wird da Quecksilberjodid in der Kälte zum grössern Theil gelöst, zum Theil in gelbrothes Oxyjodid verwandelt. Beim Erwärmen fäll rothes Oxyd aus dem farblosen Filtrat. Weingeistiges Alkal liefert eine gelbe Lösung, aus welcher besonders beim Erwärmen gelbes Quecksilberoxyd niederfällt.

Die geringste Menge von Traubenzucker, Milchzucker ode arseniger Säure, welche der Lösung des Quecksilberjodids i Aetznatron oder Soda zugesetzt wird, veranlasst Abscheidung von Quecksilber, was bei Gegenwart von Rohrzucker nich erfolgt.

Am Lichte zersetzt sich das Jodid weit weniger, als da Jodür HgJ.

Prüfung. Das Quecksilberjodid muss beim Erhitzen au mehr als 150° vollkommen gelb werden und sich in höhere Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen. Mit heissem Weingeist muss es eine farblose, nicht sauer reagirende Lösung geben, welche beim Erkalten den grössten Theil des Jodid auskrystallisiren lässt; das Filtrat wird durch Ammoniak nu braun gefärbt, nicht gefällt.

Das Quecksilberjodid muss von 200 Th. kochender Sodalösung (1 in 2 Wasser) aufgenommen werden; beim völlige Erkalten dieser Auflösung scheidet sich erst rothes, dann gelbe Jodid ab, letzteres allmählich ebenfalls in roth übergehend Das alkalische Filtrat enthält alsdann kein Quecksilber mehr Von gesättigter Natriumthiosulfatlösung wird das Quecksilberjodid in der Kälte sehr reichlich aufgelöst; beim gelinden Erwärmen scheidet sich rothes, beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber, gemengt mit Jodür und Metall, ab. Kaltes ode heisses Wasser, Essigsäure (1,040) dürfen aus dem Präpara nichts aufnehmen.

Geschichte. Gelbes und rothes Quecksilberjodid wurden 13 von COLIN dargestellt.

286. SCHWEFELQUECKSILBER. ZINNOBER. — HYDRARGYRUM SULFURATUM RUBRUM.

Vorkommen. Vergl. Quecksilber § 10. Als Farbmaterial ent nur fabrikmässig erhaltener Zinnober.

Darstellung. Man sublimirt ein genau gemischtes Gemenge n Schwefel mit dem sechsfachen Gewichte Quecksilber aus ernen Gefässen in irdene Vorlagen. Durch Zusatz von 1 pC hwefelantimon $Sb\,S^3$, welches unverändert zurückbleibt, wird s Feuer des Zinnobers erhöht.

Statt das schwarze, durch Zusammenreiben seiner Bestandeile entstehende Schwefelquecksilber zu sublimiren, kann man n auch durch Digestion mit Lösungen von Schwefelammonium er alkalischer Schwefelmetalle die rothe Farbe geben. Zu esem Zwecke reibt man 100 Th. Quecksilber mit 38 Th. hwefel trocken zusammen, rührt 25 Th. Aetzkali in 150 Th. asser dazu und erhält den Brei einige Stunden auf 45 °, bis h das feurigste Roth entwickelt, worauf man das Gemenge ch längere Zeit in niedrigerer Temperatur rührt, endlich mit asser verdünnt, die Flüssigkeit abgiesst, den Zinnober ausascht, trocknet und fein zerreibt.

Auch durch vorsichtige Erwärmung von Quecksilbersalzen ler Quecksilberoxyd mit Natriumthiosulfatlösung kann man ohaft rothes Schwefelquecksilber erhalten; bei längerer Einrkung mischt sich leicht die schwarze Form bei.

Zusammensetzung.			
	Hg	200	86,2
	S	32	13,8
	Hg S	232	100,0

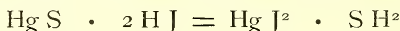
Die Dampfdichte des Schwefels ist bei 1000 ° = 32, woraus h für den Dampf des Schwefelquecksilbers ergeben würde:

Hg	100
S	32
	132

Die durch Wägung = 78 (Wasserstoff = 1) gefundene ampfdichte weicht in noch nicht aufgeklärter Weise von der echnung ab.

Eigenschaften. Recht deutliche Krystalle lassen sich künstlich nicht leicht erhalten; auch die in der Natur vorkommenden rhomboëdrischen Formen des hexagonalen Systems, von nahezu 8 sp. G., sind selten gut ausgebildet. Aus der Lösung des Zinnobers in Schwefelkalium, auch bei der Sublimation desselben, bilden sich gelegentlich messbare Kryställchen oder doch krystallinische, sehr leicht zerreibliche Krusten. Fein gemahlen ist der Zinnober ein je nach der Darstellung in etwas verschiedenen Farbenstufen auftretendes rothes Pulver, das bei 250° braun, in höherer Temperatur schwarz wird und beim Erkalten schwarz bleibt oder bei noch lebhafterer Erhitzung wieder roth wird. Ueber der einfachen Weingeistflamme erweicht er im Glasrohr ohne zu schmelzen und sublimirt sehr langsam, indem sich ein schwarzes Gemenge von Schwefelquecksilber, Metall und Schwefel verdichtet und etwas schwefelige Säure entweicht. In höherer Temperatur bei Luftabschluss sublimirter Zinnober bildet nach der Abkühlung schön rothe Krystallkrusten. Bei vollem Luftzutritte verbrennt der Schwefel des Zinnobers zu SO^2 (vergl. Quecksilber § 10).

Aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, zumal im Sonnenscheine, büsst der Zinnober wenigstens an der Oberfläche die rothe Farbe ein; verschiedene Sorten desselben zeigen in dieser Hinsicht abweichendes Verhalten. Fein gepulverte Metalle, die unter kochendem Wasser auf Zinnober einwirken, z. B. Kupfer, Zink, Eisen, Zinn, auch Antimon, entziehen demselben den Schwefel. Schon mit Wasser auf Messing oder Kupfer geriebener Zinnober schwärzt (amalgamirt) die blanke Oberfläche der erstern. Bei Gegenwart von Zink und wässeriger Säure verliert das Schwefelquecksilber den Schwefel in Form von SH^2; ebenso wirkt concentrirte Jodwasserstoffsäure:



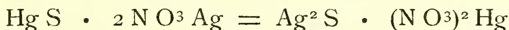
$$HgS \cdot 2HJ = HgJ^2 \cdot SH^2$$

Durch kochende concentrirte Schwefelsäure wird Sulfat SO^4Hg gebildet und Schwefeldioxyd und Schwefel abgeschieden. Kochende Salpetersäure von 1,4 zersetzt den Zinnober nicht, wohl aber wird er in geschlossenem Rohre bei 120° von derselben rasch gelöst. Königswasser liefert schon in der Kälte unter Schwefelabscheidung Chlorid und Schwefelsäure.

Von Schwefelkalium und Schwefelnatrium wird der Zinnober bei Gegenwart von ätzendem Alkali zu Sulfosalzen gelöst, von denen z. B. $HgS.K^2S + 5OH^2$ und $(HgS)^2K^2S$ krystallisirbar sind. Durch Wasser und Säuren, auch Schwefelwasserstoff, wird aus denselben schwarzes amorphes Schwefelqueck-

ber abgeschieden; wenn jedoch die Auflösung dieser Schwefel-ze langsam Kohlensäure anzieht, so krystallisiren auch wohl nkelrothe hexagonale Prismen von Zinnober heraus.

Ammoniak greift den Zinnober nicht an, tropft man Silber-rat (3 in 200 Wasser) dazu, so erhält man schwarzes hwefelsilber und salpetersaures Quecksilber:



$$HgS \cdot 2 NO^3 Ag = Ag^2 S \cdot (NO^3)^2 Hg$$

Prüfung. Der Zinnober muss sich vermittelst des Wein-stlämpchens im Reagensrohr ohne Rückstand verflüchtigen sen; zur Sublimation von 1 Decigramm sind leicht schon ige Minuten erforderlich. Erwärmte Natronlauge von $1,_{33}$ G., welche mit fein zerriebenem Schwefelquecksilber geschüt-t wird, darf auf Zusatz von Salzsäure weder Schwefelantimon ch Schwefelarsen fallen lassen. Warme Salpetersäure von sp. G. soll nach Digestion mit dem Zinnober im Wasser-de keinen Abdampfungsrückstand liefern, was z. B. bei Ver-schung mit Mennige der Fall wäre; diese würde auch beim ergiessen mit Salzsäure Chlorentwickelung veranlassen.

Quecksilberjodid wird durch Ausziehen mit Weingeist und Ammoniak erkannt (vergl. § 285 p. 784).

Geschichte. Unter Kinnabari scheint THEOPHRAST wohl hes Schwefelquecksilber verstanden zu haben, später wurde aber mit Minium und mit dem Drachenblutharze aus Soco-zusammengeworfen. Letzteres führt z. B. bei DIOSCORIDES n Namen Kinnabari, welchen PLINIUS auch auf die Mennige zog. Rothes Schwefelquecksilber diente im Alterthum in der lerei; die Araber, z. B. GEBER, hatten dafür die eigentlich er Sprache fremde, nicht erklärte Bezeichnung Usifur, welche ch in der mittelalterlichen Pharmacie Deutschlands vorkommt. BERTUS MAGNUS und THEOPHILUS waren mit der Sublimation s Zinnobers vertraut; er wurde damals in Venedig fabrik-ssig dargestellt. Die Bildung desselben beim Schütteln von YLE'S flüchtiger Schwefeltinctur (Schwefelammonium) mit ecksilber war zwar 1687 schon wahrgenommen worden, er die practische Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege rde erst 1797 durch KIRCHHOFF angegeben. Den endgülti-n Beweis, dass darin kein Sauerstoff vorhanden sei, lieferten OUST (1801) und SÉGUIN 1814.

§ 287. SCHWARZES SCHWEFELQUECKSILBER. — HYDRAR GYRUM SULFURATUM NIGRUM.

Vorkommen. Neben dem Zinnober findet sich, wiewoh selten, auch schwarzes erdiges Schwefelquecksilber in de Natur.

Bildung. Beim Zusammenreiben der beiden Elemente ent steht nur Hg S, und zwar unter geringer Wärmeentwickelung wenn 1 Atom von jedem genommen wird; die Verbindun Hg^2 S ist nicht darstellbar. Das auf nassem Wege aus Queck silbersalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniur gefällte Schwefelquecksilber ist immer schwarz, Natriumthic sulfat hingegen liefert auf nassem Wege rothes Schwefelqueck silber, das sich in der Wärme allerdings leicht schwärz Zinnober geht bei mässiger Erhitzung in die schwarze Forr über.

Darstellung. Zum officinellen Gebrauche pflegt nicht so wohl das schwarze amorphe Schwefelquecksilber in reine Form zu dienen, als vielmehr die durch Zusammenreiben gleiche Gewichtstheile gereinigten Schwefels und Quecksilbers bei ge linder Erwärmung sehr leicht entstehende Verbindung Hg S gemengt mit Schwefel. Die Vereinigung des Metalles mit der Schwefel wird durch Zusatz einer sehr geringen Menge Am moniak beschleunigt. Das Präparat wird alsdann ausgewasche und getrocknet.

Eigenschaften. In chemischer Hinsicht verhält sich da schwarze Schwefelquecksilber, von dem Schwefelüberschuss abgesehen, wie das rothe, nur ist es leichter zersetzbar.

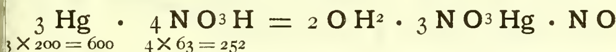
Prüfung. Man zieht durch wiederholtes Erwärmen mi Schwefelkohlenstoff beigemischten Schwefel aus, wägt de Rückstand und untersucht ihn wie den Zinnober. Zum Zweck genauerer Beurtheilung wird dieser Rückstand in der ebe erforderlichen Menge Königswasser gelöst und das Metall ver mittelst phosphoriger Säure aus der stark concentrirten, dan wieder sehr verdünnten Lösung als Calomel ausgefällt, ge trocknet und gewogen. Phosphorige Säure erhält man nac p. 535. — An Salpetersäure von $1{,}2$ sp. G. darf das Präpara kein Quecksilber abgeben.

Geschichte. Schwarzes Quecksilbersulfid, *Aethiops minerali s. mercurialis*, wurde zu Anfang des XVII. Jahrhunderts vo

TURQUET DE MAYERNE durch Zusammenreiben der Elemente in der Wärme dargestellt. Dass der Zinnober beim Erhitzen schwarz werde, wurde zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts hervorgehoben. LUDOLF stellte 1752 schwarzes Schwefelquecksilber auf nassem Wege dar und 1757 wurde es als *Pulvis hypnoticus* zu arzneilicher Anwendung empfohlen.

§ 288. QUECKSILBEROXYDULNITRAT. — HYDRARGYRUM NITRICUM OXYDULATUM.

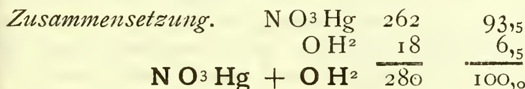
Darstellung. Man übergiesst 3 Th. gereinigtes Quecksilber in der Kälte mit 4 Th. Salpetersäure von 1,185 sp. G., erwärmt nach einigen Tagen die Flüssigkeit sehr gelinde, nur eben bis zur Auflösung der Krystalle, giesst von dem noch übrigen Quecksilber ab und lässt das Nitrat in der Kälte krystallisiren. Die Auflösung erfolgt unter Entwickelung von Stickoxyd, das sich alsbald zu Untersalpetersäure oxydirt:



$$\underset{3 \times 200 = 600}{3\,Hg} \cdot \underset{4 \times 63 = 252}{4\,NO^3H} = 2\,OH^2 \cdot 3\,NO^3Hg \cdot NO$$

252 Th. NO^3H sind enthalten in 840 Th. der erwähnten Salpetersäure; selbst ohne den geringen Ueberschuss von Quecksilber, den das obige Verhältniss darbietet, entsteht in der Kälte doch nur Oxydulsalz.

Da grössere Krystalle viel Mutterlauge einschliessen können, so ist es zweckmässig, durch nochmalige Auflösung derselben in möglichst wenig warmem Wasser (nöthigenfalls unter Zusatz von wenig Salpetersäure, um eine klare Lösung zu erhalten) und Umrühren während des Erkaltens möglichst kleine Krystalle darzustellen, welche nach dem Abtropfen auf einer reinen porösen Thonplatte getrocknet werden. Verweilt die Lösung längere Zeit in Berührung mit Quecksilber, so bilden sich basische Salze und beim Erwärmen Oxydnitrat.



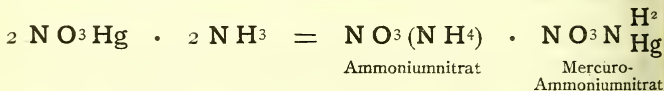
Zusammensetzung.	NO^3Hg	262	93,5
	OH^2	18	6,5
	$NO^3Hg + OH^2$	280	100,0

Eigenschaften. Dieses neutrale oder normale Hydrargyronitrat krystallisirt in oft sehr grossen monoklinischen Tafeln oder Säulen, erstere oft von rhomboëdrischem Aussehen. An trockener Luft verwittern sie leicht, schmelzen bei 70°, geben dann Wasser ab und zerfallen: $2\,NO^3Hg = 2\,HgO \cdot N^2O^4$.

In ungefähr gleich viel warmem Wasser löst sich das Sal klar, jedenfalls erfolgt dieses nach Zusatz von etwas Salpeter säure. Durch mehr Wasser wird es zersetzt in das heraus fallende basische Salz $NO^3Hg + Hg(OH)$ oder $Hg^2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ NO \end{matrix} \right.$ von gelber Farbe, während saures Nitrat gelöst bleibt. Dies Flüssigkeit, sowie das normale (oder basische) Salz selbs gelöst in 1 Th. Salpetersäure von $1{,}185$ sp. Gew. und 2 Wasse (das MILLON'sche Reagens darstellend), ertheilt Proteïnstoffe eine rothe Färbung, welche sich z. B. auch auf der Haut ein stellt, wo sie von der Salzlösung befeuchtet wird, nicht au Papier. In Folge der Reduction des Nitrates zu Metall werde die gerötheten Hautstellen bald schwarz.

Sorgfältig getrocknetes, von Mutterlauge freies Hydrar gyronitrat, welchem für sich saure Reaction zukommt, liefer mit Kochsalzlösung Calomel und eine neutrale Lösung $NO^3Hg \cdot NaCl = HgCl \cdot NO^3Na$.

Die verdünnte Auflösung des Quecksilberoxydulnitrates gib mit Ammoniak einen schwarzen amorphen Niederschlag, de sogenannten *Mercurius solubilis Hahnemanni*, im wesen lichen folgender Gleichung entsprechend:

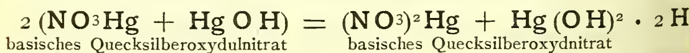


$$2\,NO^3Hg \cdot 2\,NH^3 = \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NO^3(NH^4)} \cdot \underset{\text{Mercuro-Ammoniumnitrat}}{NO^3N\begin{matrix} H^2 \\ Hg \end{matrix}}$$

Der Niederschlag ist das Nitrat eines Ammoniums, wori 2 Atome einwerthigen Quecksilbers an Stelle von 2 H getrete sind; er ist in Essigsäure ganz oder doch grösstentheil löslich.

Das Hydrargyronitrat nimmt in Lösung leicht Sauersto auf und geht in Oxydsalz über, was langsamer erfolgt ode verhindert wird, wenn man die Flüssigkeit über metallische Quecksilber stehen lässt.

Prüfung. Mit wenig warmem Wasser muss das Salz ohn Abscheidung von Quecksilber oder Oxyd eine klare Lösun geben. Ein derartiger Niederschlag würde durch Anwesenhe basischen Oxydulsalzes bedingt sein, welches durch heisse Wasser in basisches Oxydsalz und Metall zerlegt wird:



$$\underset{\text{basisches Quecksilberoxydulnitrat}}{2\,(NO^3Hg + HgOH)} = \underset{\text{basisches Quecksilberoxydnitrat}}{(NO^3)^2Hg + Hg(OH)^2} \cdot 2\,H$$

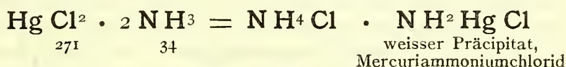
Bei weiterer Einwirkung von Wasser liefert letzteres Sal allmählich Oxyd. Zerreibt man das normale Quecksilberoxydu nitrat mit überschüssiger Kochsalzlösung, so darf das neutral

ltrat durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht fällt, sondern höchstens bräunlich gefärbt werden. Schlägt an das Quecksilberchlorür mit Salzsäure nieder, so darf das ltrat keinen Verdampfungsrückstand geben.

Geschichte. Basilius Valentinus bereitete Quecksilber- rate, Vitrioleum Mercurii, und empfahl ihre Auflösungen als nerliches Heilmittel. Libavius hob 1597 hervor: „Cutis hu- ana rubescit solutione hydrargyri in aqua forte“, Boyle stellte n Jahrhundert später „Mercursalpeter“ dar. Bergman er- nnte 1775 das abweichende Verhalten der Nitrate des Queck- bers zu Reagentien, je nachdem sie dem Oxydul oder dem xyd entsprechen.

§ 289. CHLORMERCURIAMMONIUM. — HYDRARGYRUM PRAECIPITATUM ALBUM.

Darstellung. Bringt man Sublimat mit überschüssigem mmoniak zusammen, so fällt das Quecksilber in Gestalt dieser krystallisirbaren Verbindung, als sogenannter weisser Präci- tat, nieder und Salmiak geht in Lösung. Diese ist neutral, enn die nachstehenden Verhältnisse genau eingehalten werden:



$$\underset{271}{Hg\,Cl^2} \cdot \underset{34}{2\,N\,H^3} = N\,H^4\,Cl \cdot \underset{\text{weisser Präcipitat, Mercuriammoniumchlorid}}{N\,H^2\,Hg\,Cl}$$

Auf 271 Sublimat werden also 340 Th. zehnprocentiges mmoniak, in runden Zahlen 8 Sublimat und 10 officinelles Am- oniak erforderlich sein. Da es jedoch eine ganze Anzahl dem eissen Präcipitat ähnlicher Verbindungen gibt, wie z. B. den ei Ueberschuss von Sublimat leicht auftretenden Körper $Hg\,Cl^2)^3\,N^2\,H^4\,Hg$, so ist es zweckmässig, das Ammoniak be- ächtlich vorwalten zu lassen, um andere Quecksilberderivate es Ammoniums auszuschliessen.

Man löst daher 8 Th. Sublimat im vierzigfachen Gewichte armen Wassers, lässt die *vollständig* abgekühlte Flüssigkeit nter Umschütteln in 12 Th. Ammoniak fallen und sammelt den iederschlag, sobald er sich gut abgesetzt hat; die klare Flüs- igkeit muss deutlich alkalisch reagiren. Wenn der Präcipitat uf dem Filtrum ziemlich trocken erscheint, wascht man ihn nach nd nach mit wenig kaltem Wasser nur eben so lange aus, bis akmuspapier durch das Filtrat nicht mehr gebläut zu werden eginnt. Durch längeres Waschen, besonders mit heissem

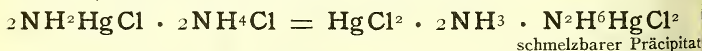
Wasser, wird der Niederschlag verändert; man trocknet denselben im dunkeln bei 30° bis 40°.

Statt des caustischen Ammoniaks kann auch das Carbonat zur Fällung des weissen Präcipitates dienen.

Zusammensetzung.			
	NH^2	16	6,4
	Hg	200	79,5
	Cl	35,5	14,1
	NH^2HgCl	251,5	100,0

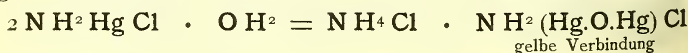
Als Salmiak zu betrachten, worin H^2 durch zweiwerthiges Hg ersetzt ist. Die entsprechende Hydrargyroverbindung NH^2Hg^2Cl ist das schwarze, beim Schütteln von Calomel mit Ammoniak entstehende Pulver (p. 774).

Eigenschaften. Auf der Zunge entwickelt der Präcipitat trotz seiner Unlöslichkeit einen styptischen Geschmack. Wasser nimmt davon in der That so gut wie nichts auf, so dass z. B. durch Ammoniak in 37000 Th. Wasser, welche 1 Th. Sublimat enthalten, noch eine Trübung von weissem Präcipitat entsteht. Es gibt überhaupt kein Lösungsmittel für denselben, selbst concentrirte warme Auflösungen von Ammoniumsalzen, welche man mit Präcipitat schüttelt, enthalten denselben nicht mehr unverändert. Bei 70° mit einem Ueberschusse des letztern digerirte Salmiaklösung (1 in 10) setzt beim Erkalten den sogenannten schmelzbaren Präcipitat ab, eine Verbindung, die sich schon durch ihre Krystallisationsfähigkeit vom Präcipitat unterscheidet; ausserdem entweicht Ammoniak:



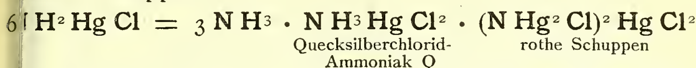
$$2NH^2HgCl \cdot 2NH^4Cl = HgCl^2 \cdot 2NH^3 \cdot \underset{\text{schmelzbarer Präcipitat}}{N^2H^6HgCl^2}$$

Auch in Natriumthiosulfat (§ 220) löst sich der Präcipitat schon in der Kälte unter Ammoniakentwickelung; die Lösung gibt bei mässigem Erwärmen rothes, beim Aufkochen schwarzes Schwefelquecksilber und beim Eindampfen entsteht braunes Oxysulfid. Der von dem Thiosulfat nicht aufgenommene überschüssige Präcipitat wird in die gelbe, schon p. 479 angedeutete Verbindung $NH^2(Hg.O.Hg)Cl$ übergeführt, welche auch unter Ammoniakentwickelung entsteht, wenn Präcipitat in der Kälte mit Aetznatron, Kali oder Kalkwasser übergossen oder mit den entsprechenden Carbonaten gekocht wird. Man erhält die gleiche gelbe Verbindung, wenn Präcipitat anhaltend mit kaltem Wasser ausgewaschen oder nur kurze Zeit mit heissem Wasser geschüttelt wird:



$$2NH^2HgCl \cdot OH^2 = NH^4Cl \cdot \underset{\text{gelbe Verbindung}}{NH^2(Hg.O.Hg)Cl}$$

Bei sehr langsamer gleichmässiger Erhitzung bis 360° färbt sich der weisse Präcipitat gelb, verliert Ammoniak, gibt ein Sublimat von Quecksilberchlorid-Ammoniak (Q) und hinterlässt röthliche Schuppen:

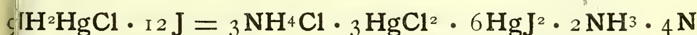


$$6\,NH^2HgCl = 3\,NH^3 \cdot \underset{\text{Quecksilberchlorid-Ammoniak Q}}{NH^3HgCl^2} \cdot \underset{\text{rothe Schuppen}}{(NHg^2Cl)^2HgCl^2}$$

Über 360° zerfallen die letztern in 2 N, Hg und 4 Hg Cl. Die Verbindung Q lässt sich betrachten als $HgCl^2\begin{cases}NH^4Cl\\NH^2HgCl\end{cases}$; durch Auflösung von 2 Mol. Salmiak und 1 Mol. Quecksilberchlorid in Wasser erhält man Krystalle des analogen Salzes $HgCl^2\begin{cases}NH^4Cl\\NH^4Cl\end{cases} + OH^2$

Die gewöhnlichen Mineralsäuren, auch concentrirte Essigsäure lösen, besonders in der Wärme, den Präcipitat zu Ammoniumsalz und Quecksilbersalz.

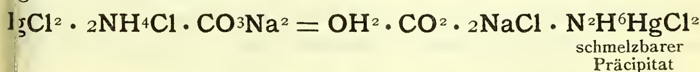
Jod, Brom und Chlor mit Präcipitat zusammengebracht, bemächtigen sich eines Theiles des Quecksilbers und setzen Stickstoff und Ammoniak in Freiheit. Diese Zersetzung erfolgt nach kurzer Zeit unter Verpuffung, wenn man z. B. 3 Mol. Präcipitat und 4 At. Jod trocken zusammenreibt; schüttelt man das Gemenge von $2{,}_{26}$ g Präcipitat und $1{,}_{52}$ g Jod in einem möglichst kleinen Kölbchen mit $6{,}_{5}$ cc Wasser, so entwickeln sich Stickstoff und Ammoniak unter gefahrlosen, stundenlang andauernden Explosionen. Durch gelinde Erwärmung lässt sich diese Reaction beschleunigen; ersetzt man das Wasser durch Alcohol, so nimmt sie *gefährliche Heftigkeit* an (Jodtinctur mit Präcipitat!). Die Zersetzung des Präcipitates durch Jod kann man folgendermassen veranschaulichen:



$$9\,NH^2HgCl \cdot 12\,J = 3\,NH^4Cl \cdot 3\,HgCl^2 \cdot 6\,HgJ^2 \cdot 2\,NH^3 \cdot 4\,N$$

Die auf der rechten Seite der Gleichung angeführten Producte lassen sich bei dieser Zersetzung allerdings nachweisen, aber der Verlauf der letztern ist ohne Zweifel noch mehr verwickelt; die Verpuffungen gehen vermuthlich von Jodstickstoff (NHJ^2 oder NJ^3?) aus, der sich anfangs bilden mag und alsbald wieder zerfällt.

Der schon erwähnte *schmelzbare Präcipitat* ist als amorphes Pulver einfacher zu gewinnen durch Eingiessen von kalter Sublimatlösung in ein Gemenge von Salmiak und Soda, nach folgenden Verhältnissen:



$$HgCl^2 \cdot 2NH^4Cl \cdot CO^3Na^2 = OH^2 \cdot CO^2 \cdot 2NaCl \cdot \underset{\text{schmelzbarer Präcipitat}}{N^2H^6HgCl^2}$$

Seine Zusammensetzung, mag man sie nun durch die Formel $NH^2HgCl + NH^4Cl$ oder durch $Hg\begin{cases} NH^3Cl \\ NH^3Cl \end{cases}$ ausdrücken, ist zurückzuführen auf 2 At. fünfwerthigen Stickstoffes, diejenige des gewöhnlichen officinellen Präcipitates auf 1 Atom; in beiden Verbindungen ist das Quecksilber zweiwerthig. — Der dem letztern entsprechende Jodpräcipitat ist nicht bekannt, wohl aber die Verbindung $N^2H^6HgJ^2$. Diesen „schmelzbaren Jodpräcipitat" erhält man aus der Lösung von Quecksilber und Jodkalium in viel Ammoniak.

Vom Ammoniak abgeleitete organische Basen zeigen zu Quecksilber ein ähnliches Verhalten, so unter andern das Phenylamin oder Anilin $N\begin{cases} H^2 \\ C^6H^5 \end{cases}$. Tropft man Sublimatlösung zu seiner siedenden Lösung in 40 Th. Wasser, so fällt ein amorpher gelblicher Niederschlag, Phenyl-Quecksilberpräcipitat $\overbrace{H \, . \, C^6H^5 \, . \, Hg \, . \, Cl}^{N}$ nieder. Mit weingeistigem Jod zersetzt, liefert er die Chlorwasserstoffsäuresalze und Jodwasserstoffsäuresalze des Dijodanilins $NH^2.C^6H^3J^2$ und Monojodanilins $NH^2.C^6H^4J$.

Im Gegensatze zu dem officinellen Präparate gibt der schmelzbare Präcipitat bei mässigem Erhitzen im Glasröhrchen unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak einen leicht flüssigen Rückstand, woraus durch Wasser Salmiak und Sublimat gelöst werden, während Calomel bleibt. Zu Säuren, heissem Wasser und Jod verhält sich der schmelzbare Präcipitat wie der andere.

Prüfung. Die Unlöslichkeit des Präcipitates in Wasser und Weingeist, sein Verhalten in der Hitze, seine Löslichkeit z. B. in Salzsäure, in heissem Eisessig, in Natriumthiosulfat, die Unkrystallisirbarkeit, sind für den officinellen Präcipitat bezeichnend genug, um Verwechselungen oder Verfälschungen auszuschliessen. Jodkaliumlösung färbt ihn erst gelb, dann roth.

Geschichte. Raimund Lullus fällte wohl zuerst aus der mit Salmiak gemischten Auflösung des Hydrargyri-Nitrats mittelst Pottasche „perfectum praecipitatum", das er schon schmelzbar fand. Später, z. B. bei N. Lémery und bei Boerhaave, wurde aber auch das auf nassem Wege dargestellte Calomel als Praecipitatum album bezeichnet; ersterer bereitete zuerst das unschmelzbare Präparat mit Sublimatlösung und Ammoniak, hielt es aber für Calomel. Kunkel nannte wohl beide Niederschläge Lac mercurii, war aber der Eigenthümlichkeit des Ca-

nels wohl bewusst. Durch WÖHLER wurde 1838 erst der Unterschied zwischen dem schmelzbaren und dem officinellen Präcipitate aufgeklärt.

XXIX. BLEISALZE.

---

§ 290.

BLEIACETAT, BLEIZUCKER. — PLUMBUM ACETICUM.

Darstellung. Bleizucker wird fabrikmässig gewonnen, indem man Bleioxyd in bleiernen oder verzinnten kupfernen Pfannen in Essigsäure auflöst. Die bis zu angemessener Concentration eingedampfte und geklärte saure Flüssigkeit liefert in hölzernen Kästen oder Steingutgefässen Krystalle, welche weiterer Reinigung bedürftig sind, wenn nicht reine Essigsäure verwendet worden war.

Zusammensetzung.		
Pb	207	85,8
$2 (C^2 H^3 O^2)$	118	
$3 OH^2$	54	14,2
$(C^2 H^3 O^2)^2 Pb + 3 OH^2$	379	100,0

Eigenschaften. Die Krystalle des Bleizuckers, von nahezu 2,50 spec. Gew., erreichen leicht ansehnliche Grösse und gehören dem monoklinischen System an. Sie sind von geringer Härte, verwittern in trockener warmer Luft; schon bei 40° erfolgt die Entwässerung in kurzer Zeit vollständig. Auch beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Schütteln mit absolutem Alcohol gibt das Bleiacetat rasch alles Wasser ab und krystallisirt dann aus der Auflösung in heissem Alcohol in dünnen rhombischen Blättchen. Das gewöhnliche wasserhaltige Acetat verflüssigt sich in zugeschmolzener Röhre bei 75° vollkommen klar und krystallisirt beim Erkalten wieder, wird die Röhre aber auf 180° erhitzt, so beginnt Zersetzung einzutreten und der Inhalt verflüssigt sich, nach dem Erkalten aufs neue bis 75° erwärmt, nicht wieder ganz klar, sondern unter Abscheidung einer Spur basischen Salzes. Aus feuchter kohlensäurereicher Luft zieht der Bleizucker Kohlensäure an.

Von 100° ab verliert er mit dem Wasser auch etwas Säure und geht langsam in pulveriges, basisches Acetat über, welches bei ungefähr 280° aufs neue in Fluss geräth, endlich aber zu graulichen Klümpchen erstarrt. Ueber Schwefelsäure oder vermittelst Alcohol entwässertes neutrales Bleiacetat schmilzt gegen 200° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In mässiger Hitze gibt der Bleizucker Essigsäure aus und geht in das basische Salz $(C^2H^3O^2)^4Pb^2 + Pb(OH)^2$ über, welches in noch höherer Temperatur Aceton $CH^3.CO.CH^3$ und Kohlensäure entwickelt und mit etwas Carbonat und Oxyd gemengtes fein zertheiltes Metall zurücklässt.

Mit 2 Th. Wasser von 17°, mit der Hälfte seines Gewichtes Wassers von 100° gibt der Bleizucker süsslich schrumpfend schmeckende Lösungen, welche durch Kohlensäure, besonders nach weiterer Verdünnung, reichlich getrübt werden.

Uebergiesst man zerriebenen Bleizucker mit gleich viel Weingeist von $0{,}_{816}$ spec. Gew. bei 15°, so erstarrt das Gemenge besonders beim Schütteln nach wenigen Minuten zu einem steifen Brei microscopischer Krystallnädelchen des Salzes $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2\,OH^2$. Schüttelt man den Bleizucker mit dem fünffachen Gewichte Weingeist, so verwandelt er sich ebenfalls in dieses Acetat und das Filtrat enthält in 48 Th. nur noch 1 Th. Bleizucker, welcher allmählich beim Verdunsten als solcher herauskrystallisirt. Bei 70° löst sich der Bleizucker schon in weniger als seinem gleichen Gewichte Weingeist und beim Erkalten krystallisirt das Salz mit $2\,OH^2$ heraus. Ueber Schwefelsäure entwässertes Acetat ist in warmem absolutem Alcohol ziemlich leicht löslich und liefert beim Erkalten Krystallschuppen, welche man auch aus der warm gesättigten Auflösung des Bleizuckers in absolutem Alcohol erhält.

Wird der Bleizucker mit dem 20fachen bis 30fachen Gewichte Weingeist erwärmt, so krystallisirt er beim Erkalten wieder mit $3\,OH^2$ heraus; ebenso ist wasserreicherer Weingeist, z. B. von $0{,}_{95}$ spec. Gew., ausser Stande, dem Salze Wasser zu entziehen. Aus der in der Wärme dargestellten Lösung in wenig Weingeist von $0{,}_{816}$ spec. Gew., z. B. im doppelten Gewichte, hingegen krystallisirt statt des Bleizuckers das Acetat mit nur $2\,OH^2$.

Der Bleizucker reagirt alkalisch; lässt man ihn aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung anschiessen, so zeigen sich die Krystalle nach dem Abtrocknen zwischen Löschpapier doch alkalisch und ein Streifen Lakmuspapier, den man mit der sauren, bei 5 bis 10° langsam eintrocknenden Mutterlauge in Berührung lässt, färbt sich schliesslich blau. Aus vollkommen neutraler Lakmustinctur fällt jedoch auf Zusatz von Bleizucker

ie rothe Bleiverbindung nieder. In wässerigen oder weingistigen Tincturen der Blumen von „Malva arborea“ entsteht rch Bleizucker eine grüne Trübung; nach kurzem Stehen kt eine mehr blaue Verbindung zu Boden, selbst dann, wenn Bleizuckerlösung mit so viel Essigsäure versetzt war, dass Lakmus deutlich röthete.

Aus Bleizuckerlösung wird durch Natriumthiosulfat Bleiosulfat gefällt, welches sich jedoch im Ueberschusse des ztern wieder auflöst. Bei 15° gesättigte wässerige Bleikerlösung mischt sich klar mit dem gleichen Volum einer en solchen Auflösung von Natriumthiosulfat (§ 220), nach igen Stunden jedoch krystallisiren farblose Nädelchen von ithiosulfat SO^3SPb heraus; dieses fällt sogleich in microscochen Kryställchen nieder, wenn man der Natriumthiosulfatung das doppelte Volum Bleizuckerlösung zusetzt. Mischt n der klaren Lösung von Bleizucker in Thiosulfat Alcohol , so krystallisirt in Kurzem das Doppelsalz $2(SO^3SNa^2)$ SO^3SPb heraus. Aus der klaren Mischung von Natriumosulfat und Bleizucker fällt beim Kochen ohne Entwickelung 1 schwefeliger Säure alles Blei als Schlefelblei nieder.

Gleiche Volumina Bleizuckerlösung (1 in 10 Wasser) und limat (27 $HgCl^2$ in 1000 Wasser) mischen sich im ersten genblicke klar, bald aber fällt Chlorblei als amorphes Pulver der. Lässt man das Bleisalz bedeutend vorwalten, so ergt die Trübung langsamer und spärlicher oder bleibt end1 ganz aus, wenn das Volum der Bleisalzlösung dasjenige Sublimatlösung um das fünffache übersteigt. Dieses auf Bildung löslicher Doppelchloride des Bleies beruhende Verten zeigen auch, obwohl nicht eben in auffallendem Grade, Chlorüre der Alkalimetalle und der Salmiak; letzterer liemit dem Chlorblei leicht ein unlösliches krystallisirtes ppelsalz.

Ammoniak ($0,_{965}$ spec. G.) mischt sich in der Kälte klar dem doppelten Volum oder mehr einer Auflösung von izucker in 10 Th. Wasser; giesst man gleiche Volumina letztern und des Ammoniaks zusammen, so erfolgt bald scheidung von Bleihydroxyd (vergl. § 180), welche bei verrtem Ammoniakzusatz noch rascher und reichlicher eintritt. ch die Hydroxyde des Baryums und Calciums mischen sich r mit Bleizucker, bis bei ansehnlichem Ueberschusse Fällung Bleihydroxyd eintritt.

Prüfung. In einem zugeschmolzenen Röhrchen muss der izucker auf dem Wasserbade sich klar verflüssigen; das rat von seiner mit Schwefelwasserstoff gefällten Auflösung

darf keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen. Fällt man die Auflösung des Bleizuckers mit verdünnter Schwefelsäure und übersättigt die klar abgegossene Flüssigkeit mit Ammoniak, so soll sie nicht blau werden.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS verglich die Krystalle des Bleiacetates, welche er mit Essig aus Bleiglätte und Bleiweiss erhielt, mit Salpeter oder Zucker und nannte sie Saccharum Saturni.

§ 291. BASISCHES BLEIACETAT, BLEIESSIG. — LIQUOR PLUMBI SUBACETICI.

Bilduug. Basische Bleiacetate entstehen auf verschiedene Art. Wird Bleizucker bei 60° bis 70° der Verwitterung überlassen und dann in höherer Temperatur geschmolzen, so verliert er Essigsäure und Wasser, wird nach einiger Zeit zähflüssig und erstarrt dann zu einer grossblätterigen Krystallmasse, welche in $^3/_4$ ihres Gewichtes warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten ansehnliche Säulen oder Tafeln von der Zusammensetzung $(C^2H^3O^2)^4Pb^2 + Pb(OH)^2$ liefert. Dieses basische Salz A ist auch in Weingeist löslich.

B. Trägt man in kochende Bleizuckerlösung Bleioxyd ein, so löst sich allmählich ein Mol. des letztern auf 1 Mol. des Salzes auf. Diese nicht gut filtrirbare Flüssigkeit, durch ruhiges Stehen geklärt und dann mit ungefähr dem dreifachen Volum Weingeist (0,816 spec. Gew.) vermischt, lässt bald Krystalle des Salzes $(C^2H^3O^2)^2Pb + Pb(OH)^2 = C^2H^3O^2Pb(OH)$ anschiessen.

C. Durch Kochen von 1 Mol. Bleizucker in wässeriger Lösung mit 2 Mol. Bleioxyd und Zusatz von Weingeist zu dem klaren Filtrate erhält man microscopische Nadeln des Acetates $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2PbO + OH^2$. Dieselben in kaltem Wasser nicht reichlich löslichen Kryställchen entstehen auch, wenn man der Bleizuckerlösung so viel Ammoniak zusetzt, dass eben ein Niederschlag zu entstehen beginnt.

Noch bleireichere Acetate sind in Wasser kaum mehr löslich. Die sämmtlichen basischen Bleiacetate sind stark alkalisch und nehmen leicht Kohlensäure auf.

Der Bleiessig der Pharmacopöen ist eine Auflösung von basischem Acetat in Wasser, welche meist durch Digestion von Bleizuckerlösung mit fein gemahlenem Bleioxyd erhalten wird. Die Vorschriften gehen gewöhnlich auf die Bildung des am

chtesten löslichen basischen Acetates A aus. Dieses erfor-
rt 758 Th. (2 Mol.) Bleizucker auf 223 Th. (1 Mol.) Blei-
yd; oder in runden Zahlen 34 Th. Bleizucker auf 10 Blei-
yd. Der erstere wird bei 75° im Wasserbade verflüssigt
d das Bleioxyd mit heissem Wasser angerieben eingetragen,
lem man unter Umrühren so viel warmes Wasser ferner zu-
ɔt, dass endlich die Lösung 154 Th. wiegt. Diesem Ver-
ltnisse entsprechen nahezu die bequemern Zahlen Bleizucker
, Bleioxyd 6, Wasser 74 Th., welche einen den Anforde-
ngen der Praxis entsprechenden Bleiessig liefern. Das Blei-
yd wird auch in der Kälte, nur langsamer gelöst, wenn man
häufig mit der Bleizuckerlösung schüttelt. Da es auf eine
stimmte Verbindung nicht abgesehen ist, so können auch die
orschriften, welche nicht genau zur Bildung des Salzes A
hren, nicht beanstandet werden. Nachdem die Auflösung des
eioxydes ganz oder bis auf einen geringen Rückstand erfolgt
, wird die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen geklärt und in
schlossenen Flaschen aufgehoben. Metallisches Blei, Bleiweiss,
ennige und manche andere Verunreinigungen des Bleioxydes
eiben ungelöst (vergl. § 180). Durch Kupfer verunreinigter
eiessig kann durch Digestion mit blanken Bleischnitzeln da-
n befreit werden, nicht vermittelst Bleioxyd oder Blei-
droxyd.

Eigenschaften. Das spec. Gew. des nach obigen Zahlen
4 und 10) dargestellten Bleiessigs beträgt bei 15° ungefähr
235. Er mischt sich klar mit Weingeist und kohlensäure-
eiem destillirten Wasser, reagirt alkalisch und schmeckt we-
ger süsslich als Bleizuckerlösung. 3 Volumina Bleiessig
ischen sich in der Kälte klar mit 1 Vol. Ammoniak ($0{,}_{965}$ sp.
ew.,) doch erfolgt nach einigen Stunden, rascher und voll-
ändiger bei Anwendung von mehr Ammoniak, die Ausschei-
ing von Bleihydroxyd $(PbO)^2 OH^2$; bei weniger Ammoniak
lden sich sehr basische Acetate.

Der Bleiessig verträgt nicht die geringste Menge von
ohlensäure, Carbonat, Chlorür oder Sulfat, trübt sich daher
it gewöhnlichem Wasser sehr reichlich. Auch Sublimat be-
irkt sogleich Fällung von Chlorblei. Natriumnitrat und an-
re Nitrate fällen aus Bleiessig je nach dessen Zusammen-
tzung basische Bleinitrate, z. B. das Salz $(NO^3)^2 Pb + 2 PbO$,
is aus kochendem Wasser umkrystallirt werden kann. Ebenso
eranlasst der Bleiessig in Gummilösung die Ausscheidung
ner unlöslichen Bleiverbindung.

Prüfung. Wie bei Bleizucker § 290. Der Bleiessig darf nicht kupferhaltig sein, daher bei Zusatz von Ammoniak bis zu eben beginnender Trübung nicht blaue Farbe zeigen.

Geschichte. Schon GEBER stellte Bleiessig dar; die trübe Mischung desselben mit alkalischem Wasser hiess im XIII. Jahrhundert Lac virginale, welche Bezeichnung erst BOERHAAVE auf durch Wasser getrübte Benzoëtinctur übertrug. Durch Kochen von Bleioxyd mit nicht überschüssigem Essig bereitete GOULARD 1760 ein „Extrait de Saturne", wovon 1 Caffelöffel voll und 2 Caffelöffel voll Branntwein mit 1 Flasche gemeinen Wassers die berühmt gewordene Eau végéto-minérale de Goulard darstellen.

§ 292. BLEITANNAT. — PLUMBUM TANNICUM.

Die am besten bekannte Gerbsäure, diejenige der Aleppogallen (§ 109), bildet mit überschüssigem Bleizucker das Salz $C^{14}H^4O^9Pb^3$, bei vorwaltendem Tannin die Verbindung $C^{14}H^6O^9Pb^2 + 2\,OH^2$. Diese beiden Bleisalze sind amorph und auch sonst nicht scharf als bestimmte chemische Verbindungen characterisirt.

Die Gerbsäure der Eichenrinden ist von der Gallusgerbsäure verschieden und in ihrem Verhalten zu Bleisalzen nicht genauer untersucht. Es ist nicht bewiesen, ob die amorphen Niederschläge, welche durch Bleiessig in filtrirten Auszügen der Eichenrinde entstehen, Gemenge von Bleihydroxyd mit gerbsaurem Blei sind, wie wohl vermuthet werden darf. Ausserdem müssen sich noch andere Stoffe beimischen, welche durch kochendes Wasser der Rinde entzogen und durch den im Ueberschusse zugegossenen Bleiessig mit gefällt werden.

Die Darstellung eines solchen Präparates von unbestimmter und wechselnder Zusammensetzung muss daher nach den betreffenden Vorschriften erfolgen und zwar am besten nur jeweilen bei Bedarf. In feuchtem Zustande, *Plumbum tannicum pultiforme*, löst es sich in Essigsäure ohne Aufbrausen leicht zu einer klaren oder opalisirenden gelblichen Flüssigkeit. Vor gänzlichem Austrocknen als steifer Brei auf Leinwand gestrichen, ist das gerbsaure Blei 1816 durch AUTENRIETH in Tübingen für die Behandlung von Wunden (Paratrimma ad decubitum) eingeführt worden.

§ 293. JODBLEI. — PLUMBUM JODATUM.

Bildung. Durch Umsetzung von Jodmetallen mit Bleisalzen . angemessen verdünnter wässeriger Lösung oder durch Beındlung von Blei mit Jodwasserstoffsäure. Im ersteren Falle uss ein Ueberschuss des Bleisalzes, auch die Anwesenheit von hlorüren vermieden werden, weil sich das Jodblei leicht mit ıderen Bleisalzen vereinigt. Würde man Bleisalz mit über.hüssigem Jodkalium in concentrirter wässeriger Lösung zu.mmenbringen, so würde sich die blassgelbliche Doppelverbinıng $Pb\,J^2\,(K\,J)^5$ bilden, welcher allerdings durch viel Wasser ıs Jodkalium entzogen wird.

Darstellung. Nach der Gleichung:



$$C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,OH^2 \cdot 2\,KJ = 3\,OH^2 \cdot 2\,C^2H^3O^2K \cdot PbJ^2$$

esst man unter Umrühren die heisse, mit etwas Essigsäure ı versetzende Auflösung von 379 Th. Bleizucker in 2000 Th. Vasser zu 332 Th. Jodkalium in 1600 Th. heissem Wasser, samelt nach langsamem Erkalten den Niederschlag, wascht ihn it kaltem Wasser aus und trocknet ihn in der Wärme.

Man verfährt öconomischer, wenn man statt der 332 Th. ıdkalium die entsprechende Menge, nämlich 254 Th., Jod anendet und es mit 60 bis 70 Th. Eisendraht in der § 315 ıgeführten Art in Eisenjodür verwandelt, welches in 1600 Th. Vasser gelöst die obige Bleizuckerlösung aufnimmt. Diese ällung muss in der Kälte geschehen; anhaltendere Wärme ›nnte die Abscheidung von Eisenhydroxyd zur Folge haben ergl. Eisenacetat § 307); aus dem gleichen Grunde muss auch ıs Jodblei alsbald ausgewaschen werden. In der Kälte erhält an dasselbe als feines amorphes Pulver, welches sich für e Receptur besser eignet, als das schöne krystallinische Präırat.

Zusammensetzung.	Pb	207	44,9
	2 J	254	55,1
	Pb J²	461	100,0

Eigenschaften. Gelbes Pulver, oder, wenn sich die Verndung aus Auflösungen langsam ausscheidet, kleine sechs:itige Blättchen und Prismen des hexagonalen Systems von ı sp. Gew. In der möglichst langsam erkaltenden, bei 100° esättigten Wasserlösung bilden sich regelmässig sechseckige, :lten abgestumpfte dreieckige Blättchen, die dünnsten mehr ·ün als gelb aussehend.

Die besten Kryställchen erhält man durch Behandlung von Blei mit Jodwasserstoffsäure. Das Jodblei wird schon bei 100° dunkler und bei stärkerem Erhitzen scharlachroth, schmilzt leicht über der einfachen Weingeistlampe zu einer zähen schwarzen Flüssigkeit und geht wieder durch roth in gelb zurück, indem die Masse beim Erkalten zu weichen Krystallblättern erstarrt, welche prachtvollen grünlichen Goldglanz darbieten, wenn das geschmolzene Jodblei zwischen dünnen Glastafeln langsam abgekühlt wird. An der Luft geschmolzen, tauscht das Jodblei Jod gegen Sauerstoff aus und wird zu Bleioxyd-Jodblei, indem Jod entweicht.

Das Jodblei wird von 294 Th. kochenden Wassers zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, aus welcher beim Erkalten goldglänzende Flitter anschiessen. Filtrirt man nach längerem Stehen mit dem Jodblei die Lösung bei 14 ° ab, so enthält sie in 2270 Th. noch 1 Th. Jodblei. Diese Auflösung röthet Lakmuspapier nicht und wird durch Schwefelwasserstoff anfangs roth gefärbt; nach einigen Stunden scheidet sich erst schwarzes Schwefelblei ab. Aus der wässerigen Jodbleilösung wird in der Kälte durch Bleizucker und Bleiessig grünlich gelbes amorphes Oxyjodid gefällt, welches sich sehr langsam senkt und nach einigen Stunden in Form wenig gefärbter Krystallnadeln an die Gefässwand legt, welche man leicht übersieht. Mischt man Jodblei und Bleizucker oder Bleiessig in warmer wässeriger Lösung, so erscheinen in der klaren Flüssigkeit jene feinen Nadeln erst nach der Abkühlung. In kalter verdünnter Jodkaliumlösung ist das Jodblei so vollkommen unlöslich, dass es durch die geringste Menge desselben aus seiner wässerigen Lösung in prächtig glänzenden Flitterchen vollständig abgeschieden wird, welche bei Anwendung sehr verdünnter Jodkaliumlösung grün schimmern; unter dem Microscop erscheinen sie als auffallend verzerrte hexagonale Tafeln.

Sublimatlösung erzeugt in wässerigem Jodblei eine höchst geringe gelbröthliche Trübung von Quecksilberjodid, Bromkalium eine weisse Fällung von Bromblei.

In Weingeist ist das Jodblei weniger löslich als in Wasser.

Wird Jodblei mit Zink und Wasser erwärmt, so gibt es leicht alles Jod ab; nur äusserst langsam wirkt Eisen, sofern man nicht noch Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt. Durch ätzende Alkalien, auch durch Ammoniak und ihre Carbonate wird das Jodblei, besonders in der Wärme, leicht zersetzt. Mit concentrirten Auflösungen vieler alkalischer Salze setzt sich das Jodblei in der Wärme leicht um, so z. B. mit den Acetaten, Nitraten, Chlorüren. Löst man Jodblei in warmer Salmiaklösung (1 in 8), so krystallisiren beim Erkalten neben Schuppen

)erschüssigen Jodbleis und gleichfalls gelben Nadeln der Verndung $(Pb\,Cl^2)^2\,Pb\,J^2$ auch weisse weiche Nadeln des Doppel-.lzes $Pb\,J^2\,(N\,H^4\,Cl)^3$. Durch Wasser zerfallen die chlorhaltigen rystalle in Jodblei und Salmiak. Feuchtes Jodblei wird schon ırch die Kohlensäure der Luft, besonders bei gleichzeitiger äftiger Beleuchtung, angegriffen. Gesättigte Lösung von ıtriumthiosulfat nimmt bei 20° ansehnliche Mengen Jodblei ı einer farblosen Flüssigkeit auf, welche in der Kälte gelbthe amorphe Flocken und einzelne Krystallschuppen von ›dblei fallen lässt; in der Wärme mischt sich bald Schwefelei bei.

Prüfung. Das Jodblei muss von warmer Salmiaklösung icht zu einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen werden, aus elcher das Blei durch Schwefelwasserstoff als anfangs braunıther, dann schwarzer Niederschlag gefällt wird. Das Filtrat t auf Essigsäure und Salpetersäure zu prüfen und darf beim indampfen und gelinden Glühen keinen Rückstand hinterlassen. m Chlorgehalt aufzufinden, kann man das Jodblei mit Wasser ıgerieben durch Schwefelwasserstoff oder auch durch Kochen it Natriumcarbonat zersetzen und weiter so verfahren, wie bei :r Prüfung des Jodkaliums (§ 242) auf Chlorkalium angegeben. nthält das Jodblei Oxyjodid, so ist es in kochendem Wasser ıcht klar löslich, indem Pb O zurückbleibt.

Geschichte. Von GAY-LUSSAC 1813 zuerst dargestellt, urde das Jodblei 1831 zu arzneilicher Verwendung heran-ːzogen.

§ 294. BLEINITRAT. — PLUMBUM NITRICUM.

Darstellung. Da die besten Sorten Bleiweiss leicht reiner ı beschaffen sind als reines Bleioxyd, so eignet sich zur Geinnung dieses Salzes das erstere in der Regel besser. Man ›st das Bleiweiss oder die Bleiglätte in warmer Salpetersäure on ungefähr $1{,}_{18}$ sp. G., verdünnt mit gleich viel Wasser, bis ır Sättigung und dampft nöthigenfalls zur Krystallisation ein.

Zusammensetzung.	$2\,NO^3$	124	$37{,}_{5}$
	Pb	207	$62{,}_{5}$
	$(NO^3)^2\,Pb$	331	$100{,}_{0}$

Eigenschaften. Salpetersaures Blei krystallisirt in ansehnchen Octaëdern des regulären Systems von $4{,}_5$ sp. G., welche

klarer und grösser auszufallen pflegen, wenn die Lösung überschüssige Salpetersäure oder auch Essigsäure enthält; fehlt es daran, so sind die Krystalle gewöhnlich kleiner und trübe.

Das Bleinitrat gibt mit dem doppelten Gewichte Wasser bei 10°, mit gleich viel bei 65°, mit 3/4 bei 100° sauer reagirende Auflösungen, aus welchen durch Weingeist und concentrirte Salpetersäure wieder Octaëder gefällt werden.

Die Auflösung des Salzes erfolgt unter beträchtlicher Erkältung; beim Erhitzen zerspringt es, verliert von 200° an Säure, schmilzt in der einfachen Gasflamme, gibt in der Glühhitze N^2O^4 und Sauerstoff ab und hinterlässt zuletzt Bleioxyd.

Erwärmt man die Auflösung des salpetersauren Bleis mit Bleispänen im Wasserbade, so färbt sie sich gelb unter Entwickelung von Stickstoff und liefert in der Kälte weisse Schuppen einer Verbindung von basischem Nitrit mit Nitrat. Bei anhaltendem Kochen der gelben Auflösung mit blankem Blei entstehen unter Entwickelung von Stickoxyd gelbe, dann rothe und grüne Krystalle basischer Nitrite. Durch Kochen der Auflösung des Bleinitrates mit Bleioxyd oder Bleiweiss erhält man beim Erkalten des Filtrates weisse Krystalle des basischen Nitrates $(NO^3)^2Pb + Pb(OH)^2$ und durch Zusatz von Ammoniak zu der Nitratlösung an Oxyd noch reichere basische Nitrate, z. B. $(NO^3)^2Pb + 4PbO + Pb(OH)^2$.

Aus einer bei 60 bis 70° gesättigten Auflösung des neutralen Nitrates krystallisiren bei 0° bis 10° rhombische Tafeln, vermuthlich $(NO^3)^2Pb + 4OH^2$, dem wasserhaltigen Nitrate des Strontiums entsprechend, welche von wasserfreiem Nitrat begleitet und davon nicht zu trennen sind.

Prüfung. Hauptsächlich auf andere Nitrate; man fällt das Blei vermittelst Schwefelwasserstoff und untersucht das Filtrat auf Baryum, Kalium und Natrium. Basische Nitrate oder Nitrite sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, auch nur so umständlich darzustellen, dass sie wohl kaum vorkommen können.

Geschichte. Der Bleisalpeter ist 1695 von LIBAVIUS dargestellt worden.

§ 295. BLEIWEISS. — CERUSSA.

Darstellung. Die alte *holländische Methode*, welche ein immer noch vorzugsweise gesuchtes Bleiweiss liefert, beruht zunächst auf der Einwirkung von Essigsäure auf metallisches Blei. Man

streckt dasselbe in Platten gewalzt oder gegossen und aufgerollt in glasirte irdene Töpfe, in welchen die Bleirolle in geringer Höhe über dem Boden durch einige Vorsprünge festgehalten wird. In die Töpfe gibt man bis beinahe zu dem Bleibleche eine Schicht Essig, bedeckt die Töpfe mit Bleiblech und überschüttet sie mit feuchter Gerberlohe oder auch mit Dünger. Mehrere Schichten in dieser Weise beschickter Töpfe werden in der Art in eigenen Räumen über einander aufgebaut, dass immerhin der erforderliche Luftzutritt stattfinden kann, um die Oxydation des Metalles und die langsame Verbrennung der Lohe herbeizuführen. Die alsbald eintretende, leicht bis zu 70° steigende Erhitzung der Lohe oder des Düngers bringt die Essigsäure zur Verdampfung, die Bleiplatten bedecken sich mit basischem Acetat, welches nach und nach durch die Kohlensäure in basisches Carbonat, d. h. in Bleiweiss, umgewandelt wird. Die wieder in Freiheit gesetzte Essigsäure greift neue Stellen des Metalles an, so dass der Process wochenlang fortdauert, bis entweder die Essigsäure verdampft ist oder die Kohlensäurebildung aufhört. Gerade die Langsamkeit dieser Methode scheint für die wesentlichste Eigenschaft des Bleiweiss, die Deckkraft, besonders günstig zu wirken. Da man nicht das neutrale, sondern ein basisches Carbonat verlangt, so muss immer ein Ueberschuss von Metall vorhanden sein. Das durch Abklopfen oder vermittelst Walzen vom übrig gebliebenen Metalle losgebrochene Bleiweiss wird feucht gemahlen und geschlämmt, wobei es die geringen Mengen von Acetat verliert, die ihm noch anhaften. Zuletzt wird es in Trockenkammern in unglasirten Thontöpfen getrocknet.

Statt Töpfe mit Blei zu beschicken und in Lohe einzugraben, hängt man auch, nach dem *deutschen Verfahren*, Bleibleche in Kästen, welche Essig und Weingeläger enthalten. Letzteres liefert wenigstens einen Theil der Kohlensäure; für den Rest wird in anderer Weise gesorgt und ebenso müssen die Kästen oder Kammern künstlich auf ungefähr 50° erwärmt werden.

Nach dem *französischen Verfahren* leitet man Kohlensäure in Bleiessig, wodurch Bleiweiss gefällt wird, während Essigsäure frei wird und neutrales Acetat in Lösung bleibt, welches man wieder in Bleiessig überführt. Das so erhaltene Bleiweiss ist sehr weiss und sehr fein pulverig, besitzt aber bei weitem nicht so starkes Deckungsvermögen, wie das nach dem holländischen Verfahren dargestellte.

Englische Techniker mahlen Bleiglätte mit Wasser und mit 1 pC Bleizucker zu einem steifen Brei, welcher mit Kohlen-

säure gesättigt wird, wobei sich, wie es scheint, immer nur basisches Carbonat bildet, dessen Eigenschaften denen des holländischen Bleiweisses nahe kommen.

Die Essigsäure eignet sich zur Bleiweissfabrikation wegen ihrer Flüchtigkeit und ihrer Neigung, basische Bleisalze zu bilden, welche begierig Kohlensäure anziehen. Doch können auch andere Salze des Bleies zu demselben Zwecke herbeigezogen werden. So gelingt es z. B. durch Erwärmen von 1 Th. Chlornatrium mit 10 Th. fein gemahlenem Bleioxyd und 40 Th. Wasser, basisches Oxychlorid zu erhalten, welches sich durch Kohlensäure in eine Art Bleiweiss verwandeln lässt.

Zusammensetzung.

$2CO^2$	88	$11,_{14}$
$3PbO$	669	$86,_{13}$
OH^2	18	$2,_{13}$
$\underbrace{Pb(OH)}_{CO^3}\;Pb\;\underbrace{Pb(OH)}_{CO^3}$ oder $(CO^3Pb)^2Pb(OH)^2$	775	$100,_{0}$

Eigenschaften. Das Bleiweiss ist ein amorphes Pulver von rein weisser Farbe, sofern reines Blei dazu verwendet wird; sein specifisches Gewicht beträgt nahezu 6, beträchtlich weniger als z. B. das des in der Natur vorkommenden Bleispates CO^3Pb, der bis $6,_6$ sp. G. zeigt. Das Bleiweiss verliert bei 155° sein Wasser und gegen 200° auch die Kohlensäure.

Die werthvollen Eigenschaften des Bleiweisses kommen nur dieser Verbindung zu; das neutrale Bleicarbonat, welches z. B. durch Fällen eines Bleisalzes mit überschüssigem Natriumcarbonat in der Kälte amorph erhalten wird, besitzt zwar wohl Deckkraft, nicht aber das Vermögen, sich so innig mit Oel zu mischen (emulgiren) wie das Bleiweiss. Diese für die Verwendung zur Malerei wichtige Eigenschaft zeigt das alkalische Bleihydroxyd, welches jedoch nicht deckt. Kein anderer weisser Körper bietet in auch nur annähernd gleichem Grade die Eigenthümlichkeit dar, in verhältnissmässig geringster Masse die Farbe anderer Körper so vollkommen zu verdecken, wie das mit Oel angeriebene Bleiweiss. Allerdings hängt dieses Deckvermögen mit der unkrystallinischen Beschaffenheit des Bleiweisses zusammen, aber auch mit seiner Dichtigkeit; nach dem holländischen Verfahren, welches das beste Bleiweiss liefert, fällt es etwas dichter aus.

Prüfung. Das Bleiweiss darf mit Glycerin angerieben unter dem Microscop nicht krystallinische Beschaffenheit darbieten und an kochendes Wasser nichts abgeben, namentlich kein essigsaures Blei. In Salpetersäure soll es sich unter Ent-

w:kelung der richtigen Menge Kohlensäure ohne Rückstand
lien und aus dieser farblosen Lösung durch verdünnte
Siwefelsäure vollständig gefällt werden, so dass kein Ver-
dnpfungsrückstand bleibt. Bei 100° getrocknetes Bleiweiss
nss bei gelindem Glühen $85{,}_5$ bis $86{,}_3$ pC Bleioxyd hinter-
lasen. Für die Darstellung des Emplastrum und Unguentum
cussae ist es aus den p. 806 angedeuteten Gründen geboten,
Biweiss und nicht neutrales Carbonat anzuwenden.

Für technische Zwecke wird mit Schwerspat, Kreide und
n Zinkoxyd gemischtes Bleiweis in den Handel gebracht. Die
etern Beimengungen bleiben zurück, wenn man das Bleiweiss
n officineller Natronlauge erwärmt, worin sich das reine Prä-
p-at, aber auch das zinkoxydhaltige löst. Um auf Zinkoxyd
z prüfen, neutralisirt man das wie oben angedeutet erhaltene
Ftrat vom Bleisulfat mit Natron und fügt Schwefelwasserstoff
b, wodurch Schwefelzink gefällt würde.

Geschichte. Die Darstellung des Bleiweisses, ψιμύθιον, war
sion THEOPHRAST bekannt; es wurde später von DIOSCORIDES,
FINIUS, VITRUVIUS auch wohl mit Bleizucker verwechselt.
Fa und Genua führten im XIII. Jahrhundert Bleiweiss nach
Nrdafrica und andern Gegenden aus. THEOPHILUS lehrte die
Drstellung desselben vermittelst Essig und Harn und erhielt
as der „Cerosa" durch Erhitzen Minium.

BASILIUS VALENTINUS empfahl Selbstdarstellung des Blei-
visses, da es im Handel unrein vorkomme. Den Kohlen-
siregehalt des Bleiweisses erkannte BERGMAN 1774, die eigent-
liche Zusammensetzung stellte 1842 HOCHSTETTER fest und den
Vrgang bei seiner Bildung erläuterte BARRESWIL 1852 voll-
sndiger.

XXX. WISMUTSALZE.

---

§96. WISMUTVALERIANAT. — BISMUTUM VALERIANICUM.

Darstellung. 1 Th. normales Wismutnitrat (p. 809), durch
gstörte Krystallisation, Abwaschen und Pressen zwischen Lösch-
ppier möglichst vom Säureüberschuss befreit, hierauf zuerst
f sich, dann mit 2 Th. Glycerin (sp. G. $1{,}_{23}$) fein zerrieben;

gibt mit 5 Th. Wasser eine klare haltbare Auflösung, welche auch durch weitern Wasserzusatz nicht getrübt wird. Man kann sogar die Säure vermittelst Aetznatron oder Kali abstumpfen, selbst einen Ueberschuss des Alkalis beifügen, ohne dass zunächst ein bleibender Niederschlag erfolgt, doch pflegt dieses nach einigen Stunden einzutreten.

Um das Valerianat darzustellen, ist es daher besser, die oben angegebene Glycerinauflösung des normalen Nitrates ohne weiteres zu verwenden. Man lässt sie durch ein Filtrum zu einer Lösung von 1 Th. Soda in 10 Th. Wasser tropfen, welche zuvor durch Baldriansäure neutralisirt worden, oder nimmt 1 Th. trockenes baldriansaures Natrium in 10 Th. Wasser gelöst. Der unter Umrühren entstandene flockige, amorphe Niederschlag des Wismutvalerianates backt zum Theil käseartig zusammen, in welchem Falle man den Klumpen mit Wasser ausknetet, in offener Schale bei 17 bis 30° erhärten lässt und schliesslich gepulvert dem flockig ausgeschiedenen Präparate beimischt, welches sich leicht auswaschen und trocknen lässt. Das Auskneten und Auswaschen ist fortzusetzen, bis das Filtrat weder durch Natriumvalerianat, noch durch die glycerinhaltige Wismutlösung mehr erheblich getrübt wird.

Eigenschaften. Die Flocken scheinen der Zusammensetzung $C^5 H^9 O^2 Bi O$ zu entsprechen, aber das Salz ist unter diesen Umständen so wenig beständig, dass die kaum zu vermeidende Bildung des käseartigen Niederschlages unter Wiederabscheidung von Baldriansäure erfolgt. Trocknet man den letzteren noch so sorgfältig, so riecht er doch stark nach Baldriansäure, lässt auch wohl sogar nach einiger Zeit Tropfen derselben wahrnehmen, was bei der flockigen Form des Valerianates weniger eintritt. In beiden Formen ist er amorph, in Wasser und Weingeist unlöslich; scheinbar krystallinisch fällt das Wismutvalerianat aus, wenn sich demselben Nitrat beimischt, was bei anderen Darstellungsweisen gewöhnlich der Fall ist.

Prüfung. Um das Präparat auf Salpetersäure zu untersuchen, wird es mit frischer gesättigter Eisenvitriollösung angerieben und in ein Glasrohr langsam auf concentrirte Schwefelsäure fliessen gelassen. Bei sanftem Umschwenken entsteht eine braune oder violette Zone, wenn Salpetersäure vorhanden ist.

Reibt man das lufttrockene Präparat mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. zum Brei an, trocknet ihn im Wasserbade aus und glüht, so erhält man bei der Untersuchung verschiedener Proben käuflichen Wismutvalerianates stark wechselnde Mengen

Vsmutoxyd, gewöhnlich ungefähr soviel, wie das Magisterium a:h liefert.

Das nach obiger Vorschrift dargestellte, muthmasslich eentlich der angeführten Formel entsprechende Valerianat, nglichst frei von der weichen klumpigen Masse, gibt durchsnittlich nur 68 pC Oxyd.

Wegen der Unsicherheit in Betreff seiner Zusammensetzung echeint dieses Präparat wenig geeignet zur medicinischen Anvndung.

Geschichte. GIOVANNI RIGHINI in Oleggio (Lombardei) epfahl 1846 unter dem Namen Wismutvalerianat den Niedersilag, den er erhielt, indem er zu einer salpetersauren Wismutlung baldriansaures Natrium in Baldrianwasser goss und das vmeintliche baldriansaure Wismut mit Wasser wusch, welcem Baldriansäure zugesetzt war. Das Product kann wesentli nur Nitrat gewesen sein.

§ 297.

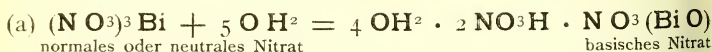
SISCHES WISMUTNITRAT. — BISMUTUM SUBNITRICUM.

Darstellung. 2 Th. gröblich zerschlagenes Wismut werci nach und nach in eine Retorte oder in einen Kolben geacht, der 9 Th. Salpetersäure von höchstens $1{,}185$ sp. Gew. ehält; zuletzt wird nöthigenfalls die völlige Auflösung des Wisrts durch Erwärmung und Zusatz einer kleinen Menge Säure hbeigeführt. Die Flüssigkeit verdünnt man mit soviel Wasser, css sie beginnt, sich zu trüben, wodurch neben basischem Iismutnitrat arsensaures Wismut abgeschieden wird, wenn das Vismut arsenhaltig war. Arsensaures und auch arsenigsaures Vismut sind in Wasser und besonders in verdünnter Salpetersıre unlöslich; selbst eine in der Kälte gesättigte wässerige Aflösung des Arsenigsäure-Anhydrids (und sehr verdünnte Arsensıre) fällt noch verdünnte Wismutlösung, welche durch Essigsäure kır gehalten wird. Die geringe Menge des durch Wasser erltenen Niederschlages wird daher beseitigt; erweist sie sich senfrei, so kann sie dem Präparate beigefügt werden. Um llkommen sicher zu gehen, muss man sich in der unten angebenen Weise überzeugen, dass ein neuer, durch ferneren asserzusatz hervorgerufener Niederschlag kein Arsen enthält.

Die klar gewordene oder nöthigenfalls durch Glaswolle frirte Wismutlösung (L), auf die Hälfte eingedampft, liefert in r Kälte normales Wismutnitrat $(NO^3)^3Bi + 5\,OH^5$ in grossen

triklinischen Säulen von geringer Härte. Dieses Salz entsteht auch, wenn die Salpetersäure oder das Wismut in starkem Ueberschuss genommen werden. Digerirt man es jedoch längere Zeit mit gepulvertem Wismut, so verwandelt es sich in basisches Nitrat. Es ist zweckmässig, durch Umrühren der erkaltenden Auflösung die Abscheidung des Salzes in Form eines krystallinischen Pulvers zu veranlassen. Dieses oder die zerriebenen grösseren Krystalle werden mit wenig Wasser abgespült, welchem nur eben soviel Salpetersäure zuzusetzen ist, dass es noch klar abfliesst. Nachdem dieses möglichst vollständig geschehen, zerreibt man das Pulver mit 4 Th. Wasser und giesst den Brei in 21 Th. heisses Wasser, rührt um und sammelt den Niederschlag sofort nach der Abkühlung auf einem Filtrum. Nachdem die Flüssigkeit abgeflossen ist, verdrängt man den noch übrigen Rest derselben, indem man nach und nach das gefällte basische Wismutnitrat mit dem gleichen Volum kalten Wassers abwascht und endlich bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur trocknet.

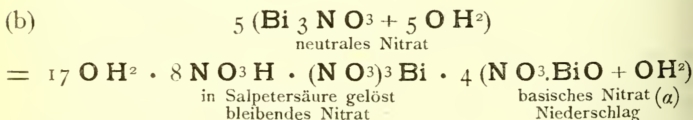
Die Wismutsalze werden durch Wasser in unlösliche säureärmere, sogenannte basische Verbindungen und freie Säure zerlegt. Dieser Zerfall des obigen neutralen Nitrates lässt sich in einfachster Form durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



$$\text{(a)}\quad \underset{\text{normales oder neutrales Nitrat}}{(NO^3)^3Bi} + 5\,OH^2 = 4\,OH^2 \cdot 2\,NO^3H \cdot \underset{\text{basisches Nitrat}}{NO^3(BiO)}$$

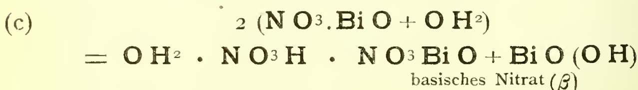
Doch fällt nicht alles Wismut als basisches Salz heraus und der Niederschlag ist wasserhaltig; ein Theil des Nitrates bleibt in der Salpetersäure gelöst.

Es entspricht daher den thatsächlichen Verhältnissen besser, wenn der Vorgang in folgender Weise ausgedrückt wird:



$$\text{(b)}\quad 5\,(\underset{\text{neutrales Nitrat}}{Bi\,3\,NO^3 + 5\,OH^2})$$
$$= 17\,OH^2 \cdot 8\,NO^3H \cdot \underset{\text{in Salpetersäure gelöst bleibendes Nitrat}}{(NO^3)^3Bi} \cdot \underset{\text{basisches Nitrat }(\alpha)\text{ Niederschlag}}{4\,(NO^3.BiO + OH^2)}$$

Während des Auswaschens erleidet aber auch das Nitrat (α) schon wieder Zersetzung im Sinne beistehender Gleichung:



$$\text{(c)}\quad 2\,(NO^3.BiO + OH^2)$$
$$= OH^2 \cdot NO^3H \cdot \underset{\text{basisches Nitrat }(\beta)}{NO^3BiO + BiO(OH)}$$

Umgekehrt ist der Niederschlag bei längerem Stehen unter

r Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden, im Stande, eder Salpetersäure aufzunehmen.

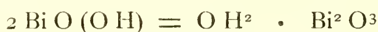
Das fertige Präparat wird also nicht ausschliesslich aus m Nitrat (*α*) bestehen können, sondern je nach der Dauer s Auswaschens und der dazu verwendeten Wassermenge mehr er weniger des Nitrates (*β*) enthalten. Dieses bleibt schliess-h zurück, wenn das Auswaschen des Niederschlages mit kal-n oder heissem Wasser durchgeführt wird, bis das Filtrat cht mehr sauer reagirt. Auch der Niederschlag selbst röthet dann, sogar wenn er mit Wasser gekocht wird, Lakmus-pier nicht mehr; er bietet unter dem Microscop nach voll-ndigem Auswaschen noch das gleiche Aussehen dar, wie mittelbar nach der Fällung.

Wenn die vom Niederschlage (*α*) abgegossene Flüssigkeit d das beim Auswaschen erhaltene Filtrat mit einer zur völligen ttigung nicht hinreichenden Menge Sodalösung gemischt wird, fällt aus der sauren Flüssigkeit der grösste Theil des Wis-ıts als Salz (*α*) in der Kälte schön krystallinisch heraus und nn dem Präparate nach gleicher weiterer Behandlung bei-fügt werden. Giesst man die Wismutlösung in überschüssige da, so erhält man Wismutcarbonat $CO^3(BiO)^2 + OH^2$. ıf dieses Salz verarbeitet man die letzten Reste von Wismut-sungen und Waschwasser und verwendet es bei der nächsten arstellung des officinellen Nitrates.

Das normale Nitrat $(NO^3)^3Bi + 5OH^2$ verflüssigt sich i ungefähr 80°; statt dasselbe von vornherein durch viel asser zu zersetzen, könnte man es mit nur soviel Wasser feuchten, dass es sich im Wasserbade eben klar verflüssigt d gröblich gepulvertes Wismut längere Zeit damit digeriren. tzt man dann viel Wasser zu, so erfolgt eine weit reichlichere illung von basischem Nitrat, welches leicht von dem unange-iffenen Wismut abgeschlämmt werden kann.

Während in dem normalen, sogenannten neutralen Salze s Wismut dreiwerthig auftritt, erscheint die Gruppe BiO dem basischen Nitrat (*α*) nur einwerthig, weil zwei Affinitäten ırch O ausgeglichen sind. Diese Gruppe, welche als *Bis-utyl* bezeichnet wird, lässt sich zwar nicht isoliren, die An-ıhme derselben hat aber dieselbe Berechtigung, wie die des Anti-onyls (vergl. Brechweinstein p. 817, 820) und einer entsprechenden rsengruppe AsO (p. 820) oder Borgruppe BO (p. 300). In esem Sinne ist das Nitrat (*α*) im Grunde nicht einmal als ba-sches Salz zu betrachten, sondern erst das Salz (*β*). In diesem Bismutylhydroxyd BiO(OH) in Verbindung mit Bismutyl-trat angenommen; das erstere ist in der That darstellbar. enn nämlich ein Wismutsalz unter Vermeidung der Erhitzung

nach und nach mit Aetzlauge oder Ammoniak versetzt wird, so fällt vermuthlich das Hydroxyd $Bi(OH)^3$ nieder, verwandelt sich jedoch schon während des Auswaschens und Trocknens unter Austritt von OH^2 ohne wahrnehmbare Veränderung in das Hydroxyd $BiO(OH)$, welches selbst bei 100° seine Zusammensetzung nicht ändert und weiss bleibt. Es ist, obwohl Lakmuspapier nicht verändernd, doch eine so energische Base, dass es aus Ferrisalzen das Ferrihydroxyd vollständig auszufällen vermag, ebenso Chromhydroxyd und Thonerde aus den betreffenden Lösungen. Mit Aetzlauge gekocht gibt das Bismutylhydroxyd nochmals Wasser ab und geht in gelbes krystallinisches Oxyd über:



$$2\,BiO(OH) = OH^2 \cdot Bi^2O^3$$

Zusammensetzung . des Salzes *α*:

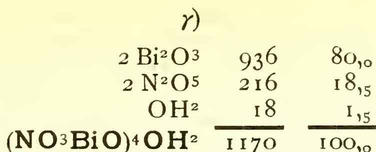
Bi^2O^3	468	76,5
N^2O^5	108	17,6
$2\,OH^2$	36	5,9
$2(NO^3.BiO + OH^2)$	612	100,0

des Salzes *β*:

$2\,Bi^2O^3$	936	88,1
N^2O^5	108	10,2
OH^2	18	1,7
$2(NO^3.BiO + BiO.OH)$	1062	100,0

Das nach der obigen Vorschrift dargestellte, bei 120° getrocknete officinelle Wismutnitrat, *Magisterium bismuti*, gibt beim Glühen erfahrungsgemäss 79 bis 82 pC Oxyd Bi^2O^3 und enthält ungefähr 3 pC Wasser; einem Gemenge von 2 Th. des Salzes *α* mit 1 Th. Nitrat *β* würden entsprechen 80 pC Bi^2O^3 und 5,1 pC Wasser. Zu gleichen Theilen aus *α* und *β* gemischt, würde das Präparat liefern müssen: 82,3 pC Bi^2O^3 und 3,8 pC Wasser. Diese Zahlen stimmen genügend mit der Annahme überein, dass das officinelle Nitrat seiner Darstellung gemäss ein Gemenge sein müsse und nur dann gleiche Zusammensetzung zeigen könne, wenn alle Bedingungen bei der Arbeit ausnahmslos genau in gleicher Weise eingehalten würden, was in Wirklichkeit unmöglich ist.

Zwischen den Salzen *α* und *β* mag wohl noch ein Nitrat *γ* von folgender Zusammensetzung bestehen, welches sich bei kürzerem Auswaschen von *α* oder bei längerem Verweilen desselben unter Wasser bilden könnte:



r)

$2\,Bi^2O^3$	936	80,0
$2\,N^2O^5$	216	18,5
OH^2	18	1,5
$(NO^3BiO)^4OH^2$	1170	100,0

§ 298.

Eigenschaften. Nach der obigen Vorschrift dargestellt, i das officinelle Wismutnitrat ein schweres, nicht deutlich ystallinisches weisses Pulver. Es lässt sich in rhombischen :streiften Blättchen erhalten, welche sich im polarisirten Licht ›ppelt brechend erweisen, wenn man das neutrale Nitrat unter ısatz von etwas Salpetersäure in Wasser löst und die Fälng des basischen Salzes durch allmählichen Zusatz von kalm Wasser herbeiführt. Je langsamer dieses geschieht, je ilter die Flüssigkeiten gehalten werden, desto ansehnlichere ryställchen, ohne Zweifel rein dem Salze *α* angehörig, bilden :h. Bei rascherem Zusatze des Wassers zu der Wismutlösung llt das Präparat in Prismen nieder, denen sich noch tafelrmige Kryställchen beigemengt zeigen. Bei heisser Fällung erden die Krystalle so klein, dass das Microscop sie bei etwa veihundertfacher Vergrösserung nicht mehr als solche er- :nnen lässt.

Indem die Pharmacopöen heisse Fällung vorschreiben, agen sie zur Erlangung eines gleichmässigen Präparates bei, :ssen Reaction auch weniger stark sauer ist, als die des kalt :fällten und wenig ausgewaschenen Salzes *α* sein würde. Es ürde sich wohl empfehlen, noch einen Schritt weiter zu gehen ıd das Nitrat auszuwaschen, bis es Lakmuspapier nicht mehr ›thet; die meisten Pharmacopöen verlangen jedoch saure eaction, und es ist in der Praxis nicht gut ausführbar, an- :hnlichere Mengen des Präparates durch Waschen so weit von äure zu befreien, dass das abfliessende Wasser nicht mehr ıuer ist.

Soll eine Wismutverbindung von nicht saurer Reaction zur nwendung gezogen werden, so wäre das schon genannte Car- ›nat oder das Hydroxyd zu wählen.

Wenn man die oben erwähnte Lösung L des Wismut- itrates oder eine Auflösung des officinellen Salzes in verdünn- :r Salpetersäure mit Essigsäure (1,040 sp. G.) versetzt, so bleibt as Gemisch bei Zusatz von Wasser klar; es besitzt, von der äure abgesehen, einen herben, aber nicht eigentlich wider-

lichen, schrumpfenden Geschmack. Aus dieser klaren Wismutlösung wird durch Jodkalium alles Wismut als dunkelbraunes Jodid BiJ^3 gefällt, welches sich beim Kochen oder auch bei Zusatz von mehr Wismutlösung in schön rothes Oxyjodid BiOJ verwandelt und schliesslich in eine gelbrothe, noch jodärmere Verbindung übergeht. Dureh Kaliumchromat wird alles Wismut in gelben Flocken ausgefällt; auch Natriumphosphat, Gerbsäure und Oxalsäure erzeugen Niederschläge, nicht aber Gummilösung.

Fügt man der essigsauren Wismutlösung oder auch der in § 296 erwähnten glycerinhaltigen Wismutlösung Weinsäure bei, so fällt Wismuttartrat nieder, welches sich nach dem Auswaschen leicht in officinellem Aetznatron löst. In dieser *alkalischen Wismutlösung* wird durch Jodkalium kein Niederschlag hervorgerufen, ebenso wenig durch Gummi, wohl aber durch reichlich genug zugesetztes rothes oder gelbes Kaliumchromat und durch Gerbsäure.

Durch Mischung alkalischer und saurer Wismutlösung lässt sich eine neutrale Auflösung nicht erhalten.

Aus dem Wismutnitrat wird beim Kochen mit Wasser und Zinkpulver rasch schwarzes Wismut abgeschieden, aus der obigen alkalischen Wismutlösung durch Kochen mit Milchzucker oder Traubenzucker (p. 225) schwarzes Oxydul BiO oder Bi^2O^2 (oder Metall ?).

Dem Lichte ausgesetzt, wird das Wismutnitrat nur dann missfarbig, wenn es unrein ist, z. B organische Substanzen oder Silber enthält.

Prüfung. Das Microscop lehrt, ob das Präparat durch heisses Wasser oder in der Kälte dargestellt wurde; nur in letzterem Falle zeigt es sich deutlich krystallisirt. Mit verdünnter Salpetersäure gibt es ohne Brausen eine farblose Lösung, welche nach der Abscheidung des Wismuts vermittelst Schwefelwasserstoff frei von Salzsäure und Schwefelsäure und ohne Rückstand verdampfbar sich erweisen muss. Den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag wascht man mit Wasser aus, dem etwas Schwefelwasserstoff zugesetzt wird, löst ihn in wenig Salpetersäure auf und schlägt das Wismut durch Ammoniak nieder; das Filtrat darf nicht durch Kupfer blau gefärbt sein. Kocht man das Wismutnitrat mit Calciumcarbonat, so findet man Salzsäure und Schwefelsäure vermittelst Silbernitrat und Baryumnitrat in der filtrirten Flüssigkeit, wenn das Präparat Chlorid oder Sulfat enthalten hatte. Durch anhaltendes Kochen des salpetersauren Wismutes mit chlorfreier Aetzlauge darf kein Ammoniak entwickelt und das alkalische

ltrat durch Schwefelwasserstoff und durch Salmiak nicht ver-
dert werden. War Arsen zugegen, so ist dasselbe in der
kalischen Flüssigkeit in Form von Arsenat oder Arsenit vor-
nden. Wird dieselbe mit Salpetersäure schwach übersättigt
d nun mit Ammoniak genau neutralisirt, so entsteht durch
lbernitrat, das man zunächst in geringster Menge zufliessen
sst, ein gelber oder rother Niederschlag. Ein blassgelber
ederschlag könnte auch wohl von Phosphorsäure herrühren,
elche in Form von Calciumphosphat schon dem Magisterium
smuti beigemischt getroffen wurde. Das Arsen muss deshalb
rner in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit auch in der bei
r Prüfung des Aetznatrons (§ 459) angegebenen Weise ver-
ittelst Eisen und Zink aufgesucht werden.

Löst man das Nitrat in möglichst wenig Salpetersäure und
rdünnt mit viel heissem Wasser, so darf die nach dem Er-
lten klar abgegossene Flüssigkeit durch verdünnte Salzsäure
d Schwefelsäure keinen oder doch keinen bleibenden Nieder-
hlag (Chlorsilber, Bleisulfat) geben.

Obwohl die Zusammensetzung des Präparates nicht unver-
derlich gleich ist, so gewährt doch auch die Wägung des
ewichtsverlustes, den dasselbe bei 120° und dann bei gelin-
em Glühen erleidet, gute Anhaltspuncte zur vergleichenden
eurtheilung desselben.

Geschichte (vergl. auch § 11). LIBAVIUS hob um 1600
rvor, dass die Auflösung des Wismutes in Salpetersäure
rch Wasser und Salzlösungen getrübt wird und sich hier-
rch von Zinklösung unterscheidet. Das basische Nitrat wurde
81 (wahrscheinlich schon vor 1671) von N. LÉMERY darge-
ellt, doch empfahl er, in dem Wasser vorher Kochsalz auf-
lösen, wodurch die Fällung rascher und vollständiger erfolge,
as ja in der That bei dem basischen Chlorid BiOCl, das
ÉMERY auf diese Art erhalten musste, der Fall ist. 8 Theile
ismut lieferten ihm 9 Th. „Magistere“, welches, wie er an-
ab, unter dem Namen Spanisches Weiss als Schminke diene.
ehnliche Verwendung fanden damals unter gleichem Namen
ch das Bleiweiss und Zinnoxyd. L. ODIER in Genf empfahl
786 das basische Nitrat zu der jetzt noch gebräuchlichen me-
cinischen Anwendung.

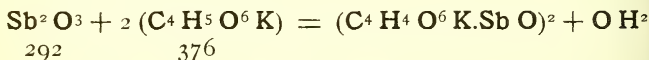
XXXI. ANTIMONVERBINDUNGEN.

---

§ 299. BRECHWEINSTEIN. — TARTARUS STIBIATUS.

Darstellung. 4 Th. Antimonoxyd, dargestellt nach p. 824, werden mit 5 Th. gepulvertem reinem Weinstein und 6 Th. Wasser einige Stunden in einer Porzellanschale unter allmählichem Zusatze von weitern 30 Th. Wasser und stetem Umrühren auf 80 bis 100° erwärmt, zuletzt aufgekocht, filtrirt und die Lösung zur Krystallisation hingestellt. Die Mutterlauge wird mit ein wenig Antimonoxyd weiter eingedampft, um auf's neue Krystalle zu liefern. Man lässt dieselben an der Luft rasch trocknen und hebt sie sofort in geschlossenen Gefässen auf. Sollten sie nicht vollkommen weiss sein, so krystallisirt man sie aus dem sechsfachen Gewichte heissen Wassers um.

Das Antimonoxyd wird vom Weinstein folgender Gleichung entsprechend aufgenommen:

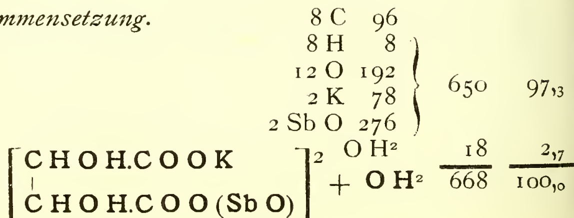


$$Sb^2O^3 + 2\,(C^4H^5O^6K) = (C^4H^4O^6K.SbO)^2 + OH^2$$
$$\underset{292}{} \qquad \underset{376}{}$$

Hiernach wären 3,88 Th. Antimonoxyd auf 5 Th. Weinstein ausreichend; der Überschuss des erstern empfiehlt sich, um die innigere Berührung des dichten Oxydes mit der Weinsteinlösung zu befördern.

Bei grossem Ueberschusse von Weinstein kann die Mutterlauge beim Eindampfen die Verbindung $C^4H^4O^6K(SbO) + 3\,C^4H^5O^6K$ enthalten, welche sich direct in schwer löslichen Krystallblättchen darstellen lässt. Dasselbe gilt von dem sogenannten *sauren Brechweinstein* $(C^4H^4O^6K.SbO + C^4H^6O^6)^2 + 5\,OH^2$, der in rhombischen Säulen krystallisirt.

Zusammensetzung.



8 C	96		
8 H	8		
12 O	192	650	97,3
2 K	78		
2 Sb O	276		
O H²		18	2,7
		668	100,0

$$\left[\begin{array}{l} CHOH.COOK \\ \vert \\ CHOH.COO(SbO) \end{array}\right]^2 + OH^2$$

Von dem Wassergehalte abgesehen, unterscheidet sich der rechweinstein von dem Monokaliumtartrate, dem Weinstein, ıdurch, dass das H der zweiten Carboxylgruppe durch Antionyl SbO vertreten ist.

Eigenschaften. Der Brechweinstein bildet leicht ansehn:he Octaëder des rhombischen Systems von nahezu 2,6 sp. G., elche oft durch Zurückbleiben von vier abwechselnden Flächen traëderartige hemiëdrische Form annehmen. Sie verlieren an :r Luft und selbst in Gläsern leicht Wasser und büssen Glanz ıd Durchsichtigkeit ein, obwohl das Krystallwasser erst bei)8° völlig entweicht; das entwässerte Salz zeigt keine Neiıng, das Krystallwasser wieder aus der Luft anzuziehen.

Der Brechweinstein erfordert 14,5 Th. Wasser zur Lösung :i 17° und 2 Th. bei 100°; die Auflösung röthet Lakmusıpier deutlich, aber schwach, und schmeckt erst süsslich, dann iderlich „metallisch"; bei 1 Th. Brechweinstein in 1000 Th. 'asser ist der Geschmack zuerst kaum mehr wahrnehmbar. esättigte Auflösung hält sich lange unverändert, in verdünnter ellen sich bald Schimmelpilze ein. Von Glycerin (1,23 sp. G.) ird der Brechweinstein bei 100° weniger reichlich aufgenomen als von Wasser. In Weingeist von 0,816 sp. G. ist der rechweinstein selbst bei Siedhitze unlöslich; Zusatz von Wein:ist erzeugt in Brechweinsteinlösung einen anfangs (wasserfreien?) norphen Niederschlag, der sich jedoch nach wenigen Augenicken aus microscopischen, nach Art der Federfahnen grup:rten Kryställchen gebildet erweist. Dieses Krystallmehl entılt nach dem Abdunsten des Weingeistes denselben Wasser:halt, wie die aus Wasser erhaltenen Krystalle; es ballt sich ıch dem Trocknen leicht zusammen und eignet sich daher eniger für die Receptur. Die Brechweinsteinlösung dreht die olarisationsebene nach rechts und zwar auffallender Weise in hr viel höherem Grade als die in demselben enthaltene Menge 'einsäure für sich im gleichen Flüssigkeitsvolum unter übri:ns gleichen Umständen.

Aus der Brechweinsteinlösung wird durch Natriumhydroxyd ıd Kaliumhydroxyd Antimonoxyd Sb^2O^3 gefällt, welches sich ı Überschusse des Alkalis leicht auflöst; letzteres ist nicht :r Fall, wenn man Carbonate der Alkalien oder Ammoniak ıwendet. Aus der Lösung des Brechweinsteins in Glycerin ird jedoch weder durch ätzende Alkalien noch durch Carboıte Antimonoxyd gefällt, auch nicht in der Wärme.

Die durch Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure :trübte Brechweinsteinlösung wird durch reichlichere Mengen eser Säuren wieder geklärt; aber durch Wasser entsteht ein

reichlicher Niederschlag von Oxychlorür (§ 300), basischem Nitrat oder Sulfat; Arsensäure und Phosphorsäure erzeugen, selbst bei Überschuss jener drei zuerst genannten Säuren und bei nur 1 Th. Brechweinstein in 1000 Th., bleibende, noch nicht genauer untersuchte Niederschläge, welche bei Anwendung von Arsenaten nnd Phosphaten nicht entstehen. Selbst ein grosser Überschuss von Arsensäure löst den betreffenden Niederschlag nicht wieder. Ferrisulfat und Ferrichlorid erzeugen in wässerigem Brechweinstein, nicht in der Glycerinlösung, einen sehr reichlichen, schön gelben flockigen Niederschlag von Eisenbrechweinstein. Man erhält denselben zum Beispiel durch Zusammengiessen von 7 Th. Eisenchloridlösung von ungefähr $1{,}35$ bis $1{,}5$ sp. G. mit 100 Th. bei 15° gesättigter Brechweinsteinlösung. Das Auswaschen des ungeheuer voluminösen Niederschlages, der in Wasser nicht unlöslich ist, darf nicht allzu weit getrieben werden; aus den Filtraten lässt sich durch Zusatz von Weingeist noch viel Eisenbrechweinstein gewinnen. Langsam an der Luft getrocknet, liefert er eine verhältnissmässig sehr geringe Menge eines lebhaft gelben amorphen Pulvers, rasch in gelinder Wärme getrocknet, schrumpft er zu einer unbedeutenden Menge harter granatrother durchsichtiger Körner ein. Es scheint, dass diese Verbindung, wieder in Wasser gelöst, im Stande ist zu krystallisiren.

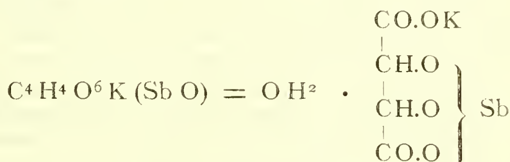
Mit gesättigter Auflösung des Natriumthiosulfates (§ 220) mischt sich Brechweinsteinlösung im ersten Augenblicke in der Kälte klar, bald aber fällt etwas Schwefelantimon nieder und das Filtrat liefert bei anhaltendem Kochen prächtig scharlachrothen (allerdings getrocknet weniger feurig aussehenden) *Antimonzinnober*, vermuthlich $Sb^2S^3 + Sb^2O^3$. Dieser entsteht nicht, wenn die Brechweinsteinlösung vorher durch eine Spur Natron neutralisirt war; selbst beim Kochen fällt nur eine geringe Menge Antimonoxyd nieder.

Arsenigsäure-Anhydrid, sogar in kochend gesättigter Auflösung, bewirkt in Brechweinstein keine Trübung, Gerbsäure ruft einen amorphen, Oxalsäure einen nach einigen Stunden krystallisirenden Niederschlag hervor, Essigsäure und Weinsäure mischen sich klar mit Brechweinsteinlösung, ebenso die Lösungen des Eisenvitriols und der Sulfate des Kupfers und Zinks. Brom und Jod werden besonders in der Wärme von gesättigter Brechweinsteinlösung in reichlicher Menge unter Entfärbung aufgenommen. Aus Sublimatlösung wird durch Brech weinstein Calomel ausgeschieden; gesättigte Lösungen des Cyanids und Bromids des Quecksilbers werden nicht getrübt. Die Kaliumchromate werden sogleich zu braunem Chromoxydsalz reducirt. Auch auf Silbernitrat wirkt Brechweinstein reducirend; der

weisse Niederschlag, welcher durch das Nitrat in gesättigter Lösung des letztern entsteht, verschwindet zwar beim Umschütten sogleich. Wenn man aber die Brechweinsteinlösung mit so viel Natron versetzt, dass sie eben wieder klar wird, Ammoniak zugibt und nun Silbernitrat an die Oberfläche der Mischung fliessen lässt, so scheidet sich schwarzes Oxydul Ag^4O ab.

4000 Th. Wasser, welche nur 1 Th. Brechweinstein enthalten, werden durch Schwefelwasserstoff nur noch braun gefärbt; erst auf Zusatz von Salzsäure fällt rothes Schwefelantimon Sb^2S^3 heraus, was bei concentrirteren, rein wässerigen Lösungen sogleich erfolgt. Wird aber der Brechweinstein in 10 Th. Salzsäure von ungefähr 1,170 sp. G. gelöst, so vermag Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorzurufen. Das gefällte amorphe Antimonsulfür kann in der bei Kermes angeführten Art leicht in krystallisirte Form gebracht werden.

Der bei 108° entwässerte Brechweinstein gibt bei 200° noch ein Mol. OH^2 ab:

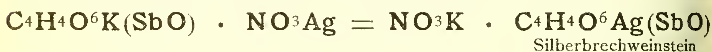


$$C^4H^4O^6K(SbO) = OH^2 \cdot \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CH.O \\ | \\ CH.O \\ | \\ CO.O \end{matrix} \Big\} Sb$$

Dieses Umwandlungsproduct löst sich in Wasser wieder zu gewöhnlichem Brechweinstein. Ganz ähnliche Zusammensetzung wie dem ersteren, kommt auch der Verbindung zu, welche man durch Kochen von Wismuthydroxyd mit Weinstein erhält: $C^4H^2O^6KBi$. Während hier vier H durch das dreiwerthige Wismut und das einwerthige Kalium ersetzt wird, finden sich alle 4 H durch Pb^2 vertreten in dem Salze $C^4H^2O^6Pb^2$, welches krystallisirt, wenn Bleizucker einen Tag lang mit Weinstein gekocht wird; zersetzt man es unter Alcohol durch Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Lösung von Weinsäure.

Streut man Brechweinstein in ein glühendes Porzellantiegelchen, so verkohlt er, verglimmt dann unter Funkensprühen und stösst „Antimonrauch“ aus. Mit dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, zeigt der Brechweinstein diesen Rauch und Beschlag von Antimonoxyd Sb^2O^3 deutlicher und wird zum Theil zu glänzenden spröden Metallkörnern reducirt. Tränkt man einen Asbestfaden mit Brechweinsteinlösung und führt ihn nach dem Trocknen in die Spitze einer nicht leuchtenden einfachen Gasflamme ein, so färbt sich diese grünlich. Erhitzt man Brechweinstein im Reagensrohre, so zerspringt er, verkohlt und gibt denselben Geruch aus, wie die Weinsäure unter gleichen Umständen.

In dem auf 200° erhitzten Brechweinstein nimmt das Antimon die Stelle von drei Atomen Wasserstoff ein; im gewöhnlichen Brechweinstein ist hingegen die für sich nicht darstellbare Gruppe *Antimonyl* SbO an der Stelle eines Wasserstoffatomes der Weinsäure anzunehmen. So wie im Brechweinstein neben dem Antimonyl Kalium statt H vorhanden ist, so können auch andere Elemente oder Atomgruppen ausser dem Kalium eintreten, um „Brechweinsteine“ (Émétiques der Franzosen) zu bilden und zwar einwerthige Elemente oder Atomgruppen oder zweiwerthige. Dahin gehört z. B. der weisse Niederschlag, welcher durch Silbernitrat in Brechweinsteinlösung entsteht:



$$C^4H^4O^6K(SbO) \cdot NO^3Ag = NO^3K \cdot C^4H^4O^6Ag(SbO)$$

Silberbrechweinstein

Ebenso der durch Bleizucker zu erhaltende Bleibrechweinstein $(C^4H^4O^6.SbO)^2Pb$. Ferner der Uranylbrechweinstein $(C^4H^4O^6.UO.SbO) + 4\,OH^2$, dann die Strontiumverbindung $(C^4H^4O^6.SbO)^2Sr$, Baryumverbindung u. s. w. Mischt man die Auflösungen von Strychninnitrat und Brechweinstein, so krystallisirt nach einigen Stunden in der Kälte ein Brechweinstein, in welchem das Strychnin an die Stelle des Kaliums eingetreten ist. Eine entsprechende Chininverbindung erhält man auf diese Art nicht, wohl aber diejenige des Chinidins (Conchinins).

Anderseits können auch Arsen, Wismut und Bor den Brechweinsteinen entsprechende Verbindungen liefern, indem die einwerthigen Gruppen AsO, BiO, BO (p. 811), gerade so wie das Antimonyl den Wasserstoff in einer der beiden Carboxylgruppen der Weinsäure vertreten.

Weniger leicht als der gewöhnliche Brechweinstein, aber in denselben Formen krystallisirt der entsprechende Ammoniumbrechweinstein. Die Natriumverbindung wird an der Luft feucht.

Prüfung. Die Krystallisationsfähigkeit des Brechweinsteins ist so bedeutend, dass er leicht rein zu gewinnen ist. Er kann Weinstein beigemischt enthalten, der sich erkennen lässt, indem man Sodalösung (1 in 10) auf die Krystalle giesst; bei Gegenwart von Weinstein entwickelt sich Kohlensäure. Ausserdem ist die Löslichkeit des Weinsteins (vergl. diesen, § 233) viel geringer, als die des Brechweinsteins. War das zur Darstellung verwendete Antimonoxyd salzsäurehaltig, so gibt Silbernitrat in einer durch Salpetersäure angesäuerten klaren Brechweinsteinlösung einen Niederschlag.

Aus dem oben angedeuteten Verhalten der Arsensäure folgt, dass in einem klar löslichen Brechweinstein Arsen wohl

i Form von Arsenigsäure-Anhydrid vorhanden sein könnte. I eses lässt sich in verschiedener Art auffinden:

1. Während Schwefelantimon durch Salzsäure leicht in L sung gebracht werden kann, begünstigt dieselbe (siehe Ars ige Säure § 201) die Fällung des Schwefelarsens. Löst n n also z. B. Brechweinstein, dem 1 pC oder selbst noch w niger Arsenigsäure-Anhydrid beigemengt ist, im hundertfachen G wichte Salzsäure von ungefähr $1{,}_{16}$ sp. G., so wird durch S hwefelwasserstoffgas nur hellgelbes Schwefelarsen gefällt. T opft man die wässerige Auflösung des Gases zu der Mischung, s fallen zuerst rothgelbe Flocken von Schwefelantimon heraus, l en sich aber beim Umschütteln und werden alsbald durch S hwefelarsen ersetzt. Man kann jener Salzsäurelösung noch h b so viel Wasser zusetzen, ohne dass ein bleibender Niedersc lag von Sb^2S^3 entsteht, wenn SH^2 eingeleitet wird.

2. Man übergiesst gleiche Mengen Brechweinstein, Eisenp ver (§ 12) und Zinkfeile mit Natronlauge ($1{,}_{33}$ sp. G.), setzt e Gasentwickelungsrohr auf und erwärmt im Wasserbade.

Ausser dem reichlich auftretenden Wasserstoffgase entwickelt si h bei Anwesenheit von Arsen auch Arsenwasserstoff, wodurch e mit Silberlösung besprengter Papierstreifen geschwärzt wird (rgl. p. 458), wenn man ihn in ein Reagensrohr schiebt, in w ches man das Gas einströmen lässt. Antimonwasserstoff S H³ bildet sich unter diesen Umständen nicht, wie ein gleichz ig anzustellender Gegenversuch mit zuverlässig reinen Subst nzen darthut.

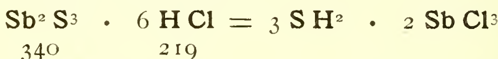
3. Ferner kann man auch durch verdünnte Schwefelsäure u Zink Wasserstoff entwickeln, die Brechweinsteinlösung beifü en und das Gas durch Silbernitratlösung streichen lassen. D s Antimonwasserstoffgas, das sich dem Wasserstoffe beim ngt, lässt das Antimon fast ganz als schwarzes Antimonsi er $SbAg^3$ (?) fallen. Zugleich mit entwickeltes Arsenwasserst ffgas wird zu Wasser und arseniger Säure oxydirt, welche in Lösung bleibt. Wird letztere genau mit Ammoniak neutrali t, so fällt Silberarsenit nieder, wenn der Brechweinstein a enhaltig war.

4. Löst man Brechweinstein in Salzsäure von $1{,}_{16}$ sp. G., fü t etwas Zinnchlorür $SnCl^2 + 2\,OH^2$ bei und erwärmt, so b bt die Mischung farblos, aber bei Gegenwart geringster M ngen arseniger Säure werden braune Flocken von Arsen a eschieden oder doch eine braune Färbung hervorgerufen. M allisches Zinn veranlasst die Reduction von Antimon und A en zugleich.

Geschichte. ADRIAN VAN MYNSICHT lehrte 1631 die Darstellung des Brechweinsteins; er röstete Schwefelantimon (Crocus metallorum) mit Sal Absinthii, d. h. durch Einäschern des Wermuts gewonnener Pottasche, laugte das Product aus und kochte das zurückbleibende Antimonoxyd-Kali mit Weinstein. GLAUBER empfahl 1648 die Anwendung eines reineren Antimonoxydes, der sogenannten Spiessglanzblumen, erhalten durch Verbrennen des Antimons in offenem Tiegel.

§ 300. ANTIMONCHLORÜR. — STIBIUM TRICHLORATUM.

Bildung. Salzsäure von $1{,}_{21}$ sp. G. bei 0°, entsprechend der Zusammensetzung $HCl + 3\,OH^2$ mit $40{,}_3$ pC Chlorwasserstoff, vermag das natürliche und künstliche Schwefelantimon in der Wärme leicht zu zersetzen:



$$\underset{340}{Sb^2S^3} \cdot \underset{219}{6\,HCl} = 3\,SH^2 \cdot 2\,SbCl^3$$

Durch wasserreichere Salzsäure wird das Schwefelantimon weit langsamer angegriffen und aus seiner Auflösung in Salzsäure wird dasselbe durch Wasser wieder als solches ausgefällt, soweit noch Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Auch durch Chlorgas wird das Schwefelantimon unter Bildung von Chlorür angegriffen, und ferner entsteht letzteres, wenn man gepulvertes Antimon oder Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid destillirt.

Antimon verbrennt in Chlorgas nicht zu Chlorür, sondern zu Chlorid $SbCl^5$.

Darstellung. Nach der obigen Gleichung sind von einer Salzsäure, welche 25 pC HCl enthält (sp. G. $1{,}_{123}$) 876 Th. zur Zersetzung von 340 Th. Schwefelantimon erforderlich, in Wirklichkeit muss aber ungefähr doppelt so viel genommen werden, weil die Säure in dem Maasse verdünnter wird, in welchem Antimonchlorür entsteht und durch Verdampfung ein nicht unerheblicher Theil derselben verloren geht. Man giesst zuerst nicht die ganze Menge Salzsäure auf das fein gepulverte Schwefelantimon, weil anfangs eine sehr lebhafte Gasentwickelung eintritt, sondern man erwärmt die Mischung in einem geräumigen Kolben, zuletzt bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, und klärt die Auflösung nöthigenfalls vermittelst Fil-

t.tion durch Glaswolle. Hierauf wird sie in einer Retorte der I.stillation unterworfen, bis die übergehende Salzsäure so viel Ⅰ.timonchlorür mitführt, dass sie sich mit Wasser trübt. Der Ihalt der Retorte, vermittelst Salzsäure von $1{,}_{06}$ sp. G. bei 1° ($12{,}_{5}$ pC HCl) zum sp. G. von $1{,}_{34}$ bis $1{,}_{36}$ verdünnt, stellt c.n *Liquor stibii chlorati* mancher Pharmacopöen dar. Die Ireitung desselben wird wesentlich abgekürzt, wenn man die Ihwirkung der Salzsäure durch gelegentlichen vorsichtigen Z.satz von etwas Salpetersäure unterstützt. Die Erwärmung 1ıss dann fortgesetzt werden, bis keine rothen Dämpfe mehr ɛtweichen. Der Zusatz von Salpetersäure hat die Abschei-(ng von Schwefel und Bildung von etwas Schwefelsäure zur Jolge. Wird arsenhaltiges Schwefelantimon verarbeitet, so ɛtweicht das Arsen leicht in Form von Chlorür $AsCl^3$, wel-ɛes schon unter seinem Siedepuncte (134°) rasch verdampft, swie auch als As^2S^3. Wird die Destillation des Antimon-(lorürs weiter geführt, so beginnen sich im Halse der Retorte lystallinische Krusten anzulegen, welche an wärmern Stellen : einer klaren öligen Flüssigkeit schmelzen, und zuletzt geht ˋısserfreies Chlorantimon über.

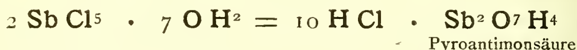
Zusammensetzung.			Dampf	(H = 1)	(Luft = 1)
Sb	$122{,}_{0}$	$53{,}_{4}$	½ Vol. Sb	$122{,}_{00}$	$8{,}_{25}$
3 Cl	$106{,}_{5}$	$46{,}_{6}$	3 „ Cl	$106{,}_{50}$	$7{,}_{35}$
$SbCl^3$	$228{,}_{5}$	$100{,}_{0}$	2 Vol. $SbCl^3$	$228{,}_{50}$	$15{,}_{60}$
	berechnet:		1 „ „	$114{,}_{25}$	$7{,}_{80}$

Eigenschaften. Das wasserfreie Antimonchlorür ist eine ˋossblätterig krystallinische farblose Masse von $3{,}_{06}$ sp. Gew. ɜi 26° und $2{,}_{675}$ bei 72°, bei welcher letzteren Temperatur : zu einer klaren dicklichen Flüssigkeit schmilzt, die alsbald ɜi der Abkühlung wieder erstarrt. Eine Spur concentrirte alzsäure erhält das Antimonchlorür längere Zeit flüssig; es ischt sich alsdann klar mit krystallisirbarer Essigsäure, reinem ɛnzol, Aether, absolutem Alcohol, Schwefelkohlenstoff, nicht it Chloroform und Ligroïn. Festes Antimonchlorür löst sich :hr reichlich in warmem Benzol, färbt dasselbe schön violett ıd krystallisirt beim Erkalten in grossen Tafeln des rhombi-:hen Systems.

Das feste Antimonchlorür zerfliesst an der Luft zu einer ˋüben oder, bei Gegenwart von freier Salzsäure, klaren Flüs-ıgkeit, welche jedenfalls nur mit sehr wenig Wasser verdünnt ˋerden kann, ohne sich zu trüben. Wohl aber liefert das ge-:hmolzene, etwas Salzsäure enthaltende Antimonchlorür klare

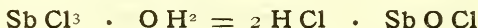
Lösungen, wenn mehr Salzsäure oder concentrirte Weinsäurelösung oder auch Glycerin zugesetzt wird. Solche Mischungen vertragen alsdann noch etwas Wasser, ohne sich bleibend zu trüben.

Bei 216° siedet das Antimonchlorür und geht unverändert über. In geschmolzenem Zustande nimmt es mit Leichtigkeit noch 2 At. Chlor auf und bildet eine stark rauchende, leicht verdampfende, bei —6° krystallisirende Flüssigkeit, welche schon von 140° an wieder Chlor verliert und bei 200° vollständig zu $SbCl^3$ reducirt ist. Dieses Fünffach-Chlorantimon ist daher geeignet, Chlor an manche organische Substanzen zu übertragen. Durch Wasser wird daraus unter starker Wärmeentwickelung fast alles Antimon als amorphe Pyroantimonsäure gefällt:



$$2\,SbCl^5 \cdot 7\,OH^2 = 10\,HCl \cdot \underset{\text{Pyroantimonsäure}}{Sb^2O^7H^4}$$

Die Niederschläge, welche durch Zusatz von Wasser zu Dreifach-Chlorantimon entstehen, wechseln in Betreff ihrer Zusammensetzung je nach der Menge des Wassers und nach der Temperatur. Kommen nur etwa 4 Mol. Wasser auf 1 Mol. $SbCl^3$, so findet einfach Umtausch von Cl^2 gegen Sauerstoff statt:



$$SbCl^3 \cdot OH^2 = 2\,HCl \cdot SbOCl$$

Bei grössern Wassermengen entstehen mehr und mehr sauerstoffreichere Oxychloride, so z. B. namentlich das der durchschnittlichen Zusammensetzung $Sb^4O^5Cl^2$ entsprechende *Algarotpulver*, welches auch als Verbindung des einfachsten Oxychlorides mit Oxyd aufgefasst werden mag: $(SbOCl)^2Sb^2O^3$. In diesen Oxychlorüren beträgt die Summe der Affinitäten des Sauerstoffes und Chlores dreimal so viel wie die Affinitäten der als dreiwerthig gerechneten Antimonatome. Dieselben fallen anfangs amorph nieder, krystallisiren aber sehr bald in der Flüssigkeit selbst. Durch reichliche Mengen von Wasser wird ihnen mehr und mehr Chlor entzogen, aber erst beim Erwärmen mit Sodalösung werden die Antimonoxychlorüre völlig in Sb^2O^3 verwandelt. Von concentrirter Weinsäurelösung werden sie leicht aufgenommen; Wasserzusatz bewirkt alsdann keine Trübung.

Wird fein gepulvertes Schwefelantimon in siedendes Antimonchlorür eingetragen, das frei von Salzsäure und Wasser sein muss, so löst es sich und liefert beim Erstarren zerfiiessliche geblichene

Krystalle der Verbindung $Sb^8SCl^{22} = Sb^2SCl^4 + (SbCl^3)^6$, welche durch Wasser zersetzt werden. Die entsprechende Sauerstoffverbindung entsteht, wenn Antimonoxyd in siedendem Antimonchlorür gelöst wird.

Eigenschaften der officinellen Antimonchlorürlösung, Liquor stibii chlorati.

Sie gibt mit dem vierfachen oder fünffachen Gewichte Wasser einen steifen Brei von anfangs amorphem, dann krystallisirendem Oxychlorür $SbOCl$, mit mehr Wasser das oben erwähnte Algarotpulver. Die Antimonchlorürlösung mischt sich unter Erhitzung in jedem Verhältnisse klar mit absolutem Alkohol, Glycerin und mit dem doppelten Volum Weingeist von 0,815 sp. G. Brom wird in reichlicher Menge mit gelber bis rother Farbe von dem Antimonchlorür aufgelöst, Jod mit rothbrauner; aus der in gelinder Wärme mit Jod gesättigten Antimonchlorürlösung schiessen in der Kälte Krystallnadeln von JCl an.

Im Gegensatze zu Brechweinsteinlösung mischt sich Antimonchlorür klar mit Eisenchlorid, auch mit gesättigten Lösungen der Chlorüre der Alkalimetalle und des Salmiaks. In letzterem Falle bilden sich Doppelchloride, welche beim Abdampfen krystallisiren, wie z. B. die Verbindungen $SbCl^3(NH^4Cl)^2 + OH^2$ und $SbCl^3(KCl)^3$; durch viel Wasser werden sie zersetzt. Verdünnt man Antimonchlorür mit Wasser, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht, so enthält die vom Oxychlorür abfiltrirte Flüssigkeit nur noch sehr wenig Antimon. Beim Aufkochen trübt sie sich ebenso wenig als nach Zusatz von Ammoniak oder Phosphorsäure (vergl. bei Brechweinstein § 299), wohl aber durch Arsensäure, Gerbsäure, Schwefelwasserstoff.

Prüfung der Lösung. Dieselbe muss aus offener Schale bei mässiger Hitze ohne Rückstand verdampfen. Ist die Antimonchlorürlösung nicht gefärbt oder höchstens schwach gelblich, so kann sie nicht so viel Kupfer oder Eisen enthalten, dass ihre Anwendung zum äusserlichen Gebrauche beeinträchtigt wird. Um diese beiden Metalle und Arsen nachzuweisen, fällt man die Lösung vollständig mit heissem Wasser und setzt Ferrocyankalium zu, wodurch nunmehr Antimon nicht gefällt wird, wohl aber Eisen und Kupfer. Im Filtrate schlägt man vermittelst Schwefelwasserstoff die höchst geringe Menge Antimon nebst dem Arsen als Sulfüre nieder, wascht aus und zieht das Schwefelarsen mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat

aus, welche beim Verdampfen Schwefelarsen hinterlässt, das mit Natriumsalpeter und Soda geschmolzen Natriumarsenat liefert, dessen Identität leicht festzustellen ist.

Zur Nachweisung des Arsens passt hier auch das bei der Prüfung des Brechweinsteins unter 4 angegebene Verfahren.

Chlorblei kann in einem Präparate, das sich klar mit gleich viel Weingeist mischt, nicht in erheblicher Menge vorhanden sein, da ersteres in Alcohol fast gar nicht löslich ist. Auf Salpetersäure und Schwefelsäure prüft man die vom Algarotpulver abgegossene Flüssigkeit; sie darf Indigo nicht entfärben und durch Baryumsalze nicht getrübt werden. Wenn das Präparat das richtige specifische Gewicht besitzt und sich mit wenig Wasser schon stark trübt, so kann es nicht eine unstatthafte Menge Salzsäure enthalten.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS erhielt Antimonchlorür, als er gleiche Theile Sublimat und Schwefelantimon erhitzte: $3\,HgCl^2 \cdot Sb^2S^3 = 3\,HgS \cdot 2\,SbCl^3$. Er verglich das übergehende Chlorür seiner Erstarrungsfähigkeit wegen mit Eis oder Butter. Er stellte dieses „*Butyrum antimonii*“ auch dar, indem er Schwefelantimon mit Kochsalz und Thon oder geradezu mit Salzsäure erhitzte. Die allgemeine Annahme, dass Quecksilber ein Bestandtheil dieses Präparates sei, widerlegte GLAUBER 1648. Auch das Oxychlorür hielt PARACELSUS für eine Quecksilberverbindung; es wurde später nach VITTORIO ALGAROTTO, gegen Ende des XVI. Jahrhunderts Arzt in Verona, benannt.

Das Chlorid $SbCl^5$ entdeckte H. ROSE 1825.

§ 301. NATÜRLICHES SCHWEFELANTIMON. — STIBIUM SULFURATUM CRUDUM.

Vorkommen. Ausgezeichnet spiessig krystallisirtes Schwefelantimon findet sich unter dem Namen Grauspiessglanz, Spiessglas, Antimonglanz in vielen Gegenden, doch nicht eigentlich in sehr grossen Mengen. Nur selten wird es in deutlicher ausgebildeten Formen, Säulen oder Pyramiden des rhombischen Systems von 4,6 sp. G. getroffen. Als Fundstätten ziemlich reinen Schwefelantimons sind zu nennen Liptau und Rosenau im nördlichen Ungarn, Felsöbanya in Ostungarn, die Insel Chios und ganz besonders Borneo.

Darstellung. Man bringt das rohe Spiessglanzerz in einen Tiegel mit durchbohrtem Boden, welcher in einem grössern

nlichen Tiegel ohne Loch steckt. Umgibt man die Tiegel t mässigem Feuer, so schmilzt das Schwefelantimon und ckert („saigert“) von dem beigemengten Gestein ab in den tern Tiegel.

Zusammensetzung.

2 Sb	244	71,8
3 S	96	28,2
Sb^2S^3	340	100,0

Eigenschaften. Das strahlig krystallinische Schwefelantimon, im Handel auch *Antimonium crudum* genannt, ist dunkel eigrau, glänzend oder oberflächlich bunt angelaufen. Von der ärte des Steinsalzes und ziemlich spröde, besitzen die Prismen ch eine geringe Biegsamkeit, wie denn auch gekrümmte ischel desselben in der Natur vorkommen. Das Schwefelntimon schmilzt schon im Glasrohr in der einfachen Gasflamme einer dunkelbraunen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, welche ch mit einem weissen Rande von Antimonoxyd umgibt und ach plötzlichem Erkalten eine glänzende amorphe Masse von 28 sp. G. darstellt, besonders wenn man das flüssige Mineral kaltes Wasser giesst; zerrieben liefert es alsdann ein braues Pulver, das unveränderte Sulfür ein rein schwarzes. Bei was langsamerer Abkühlung erstarrt dasselbe wieder krystalnisch und bei Ausschluss von Sauerstoff ist das Schwefelntimon in der Weissglut sogar destillirbar. An der Luft geöstet gibt es Schwefeligsäure-Anhydrid aus und geht grösstenneils in die Oxyde Sb^2O^3 und Sb^2O^4 über. Durch Zusammenchmelzen mit Eisen und Kohle lässt sich dem Schwefelantimon er Schwefel leicht entziehen.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss das Schwefelantion auf das feinste zerrieben und geschlämmt werden *(Stibium ulfuratum laevigatum)*, was am besten unter Befeuchtung mit Vasser geschieht. Schliesslich entzieht man demselben das chwefelarsen durch Digestion mit Ammoniak und Auswaschen, achdem es sich arsenfrei erwiesen. Käme es in der That arauf an, arsenfreies schwarzes Schwefelantimon darzustellen, o müsste man reinen Kermes (§ 302) in der dort angegebenen rt in krystallisirtes Sulfür umwandeln.

Salzsäure wirkt auf das Schwefelantimon, wie bei Antimonhlorür (§ 300) angegeben. Kochende Natronlauge und Kaliauge lösen einen Theil des Schwefelantimons zu Schwefelalzen auf und lassen ein braunes Gemenge von Oxysulfür nd Antimonigsäuresalz (Antimonit).

Prüfung. Man löst das Schwefelantimon in überschüssiger tarker Salzsäure auf und prüft die Auflösung wie bei Liquor

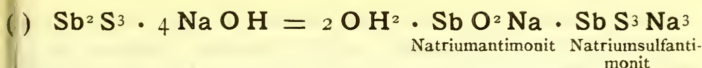
stibii chlorati angegeben. Die während des Kochens entweichenden Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage verdichtet und auf Arsen geprüft; in derselben kann sich Schwefelarsen bilden, welches schon daran kenntlich ist, dass es sich mit Leichtigkeit in Ammoniumcarbonat löst. Da Schwefelarsen nur schwer von kochender Salzsäure angegriffen wird, so kann dasselbe ungelöst bleiben, wenn man es an Salzsäure fehlen lässt. — Der Arsengehalt des (gerade deshalb vorzuziehenden) ungarischen Schwefelantimons beträgt bisweilen nur 1 pro Mille.

Bei der Verarbeitung des letztern zu den meisten pharmaceutischen Zwecken wird das Arsen ohne weiteres beseitigt; soll Schwefelantimon als solches, besonders etwa zu innerlichem Gebrauche, dienen, so muss es arsenfrei sein. Auch Eisen, Blei, Kupfer kommen bei der Verarbeitung des Schwefelantimons nur in Betracht, wenn sie in gar zu unstatthafter Menge vorhanden sind. Um dasselbe auf jene Metalle zu prüfen, oxydirt man eine fein gepulverte Probe mit Salpetersäure vollständig, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab, übergiesst den Rückstand mehrmals mit Wasser und dampft immer wieder zur Trockne ab, bis keine freie Salpetersäure mehr vorhanden ist. Die zurückbleibende Masse gibt an verdünnte Salpetersäure kein Antimon, wohl aber die drei Metalle ab.

Geschichte. Fein zerriebenes Schwefelantimon dient im Orient seit dem höchsten Alterthum zum Schwärzen der Augenbrauen, ganz besonders war dieses in Aegypten der Fall, wo man es in den uralten Tempelräumen gelegentlich noch auffindet. Der giechische Ausdruck Στίμμι (Stimmi) für Schwefelantimon stammt aus der ägyptischen Sprache und liegt dem lateinischen Stibium zu Grunde. (Vergl. weiter Geschichte des Wortes Alcohol § 28.) BASILIUS VALENTINUS erkannte den Schwefelgehalt des Grauspiessglanzerzes, und ANGELUS SALA warnte 1617 vor darin vorhandenem Arsen. Der Ursprung des Wortes Antimon ist nicht bekannt, möglicherweise hängt es mit Alcohol zusammen.

§ 302. ROTHES ANTIMONSULFÜR; KERMES. — STIBIUM SULFURATUM RUBEUM.

Bildung. Amorphes Dreifachschwefelantimon lässt sich erhalten durch Kochen des in der Natur vorkommenden krystallisirten Sulfürs (§ 301) mit Aetzlauge:



$$(\alpha)\quad Sb^2S^3 \cdot 4\,NaOH = 2\,OH^2 \cdot SbO^2Na \cdot SbS^3Na^3$$

Natriumantimonit — Natriumsulfantimonit

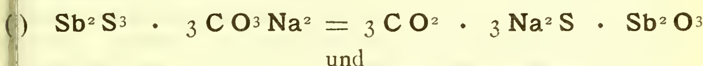
Die Auflösung gibt auf Zusatz von Säuren rothe Flocken von Antimonsulfür:



$$(\beta)\quad SbO^2Na \cdot SbS^3Na^3 \cdot 4\,HCl = 2\,OH^2 \cdot 4\,NaCl \cdot Sb^2S^3$$

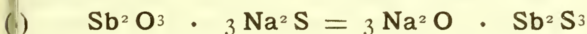
Schwefelantimon-Schwefelnatrium entsteht auch, wenn entwässertes Natriumsulfat, Kohle und Schwefelantimon innig gemischt geglüht werden. Weit schwächer wirken kohlensaures Natrium und Kalium in wässeriger Lösung auf das Schwefelantimon, aber gerade dieses Product hat in den Pharmacopöen Aufnahme gefunden.

Die Entstehung desselben beruht darauf, dass Antimonoxyd in der Wärme von Schwefelnatrium gelöst wird, beim Erkalten aber in Folge von Umsetzungen Antimonsulfür niederfällt und Schwefelnatrium nebst Natriumhydroxyd in Lösung bleibt:



$$(\gamma)\quad Sb^2S^3 \cdot 3\,CO^3Na^2 = 3\,CO^2 \cdot 3\,Na^2S \cdot Sb^2O^3$$

und



$$(\delta)\quad Sb^2O^3 \cdot 3\,Na^2S = 3\,Na^2O \cdot Sb^2S^3$$

Ausserdem aber entstehen hierbei nach Gleichung *α* Verbindungen von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium, so wie etwas Thiosulfat (§ 220) und Sulfat; das Filtrat lässt in der That auf Zusatz von Säuren Schwefelantimon fallen. In dem grossen Ueberschusse von Natriumcarbonat löst sich ferner in der Wärme auch etwas Antimonoxyd auf, welches beim Erkalten des Filtrates langsam auskrystallisirt. Kocht man Antimonoxyd mit Sodalösung, so entstehen im Filtrate in geringer Menge prismatische Kryställchen wie die, welche im Kermes neben dem amorphen Sulfür zu sehen sind. Nimmt man Aetznatron zu diesem Versuche, so erhält man nach dem Erkalten eine zunächst vorwiegend amorphe Ausscheidung, die sich aber nach einigen Tagen in dicke rhombische und dreieckige Krystalltäfelchen verwandelt.

Die Gleichungen *γ* und *δ* umfassen daher keineswegs den ganzen Vorgang der Kermesbildung.

Darstellung. Man kocht 1 Th. äusserst fein zerriebenes natürliches Schwefelantimon zwei Stunden lang mit 25 Th. Soda und 250 Th. Wasser, indem man umrührt und das verdampfende Wasser ersetzt. Die heiss filtrirte farblose Flüssigkeit beginnt bei ungefähr 70° sich zu trüben und setzt bis zu 45° den

meisten Kermes ab; doch liefert selbst die bei dieser Temperatur abfiltrirte Flüssigkeit nach längerem Stehen bei 15° immer noch eine kleine Menge Kermes. Die Abscheidungstemperatur ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit; das in der Kälte vollkommen klare Filtrat, das zuletzt vom Kermes abfliesst, trübt sich wieder, wenn es stark eingedampft wird, und gibt noch eine Spur Kermes, die man aber vernachlässigt, weil diese Portion nicht leicht auszuwaschen ist und nur hellbraune Farbe zeigt.

Der gesammte Niederschlag aus dem ersten Filtrat wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht oder doch kaum mehr alkalisch abfliesst, dann an der Luft rasch getrocknet, zuletzt einige Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um das Präparat von dem mit einiger Hartnäckigkeit haftenden Wasser zu befreien. Einmal entwässert, verändert sich der Kermes auch bei tagelangem Verweilen im Wasserbade nicht. Er muss vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, sonst würde er sich allmählich oxydiren, besonders wenn er unvollständig ausgewaschen worden war und noch Spuren von Schwefelnatrium enthält. Über die Beseitigung des letztern gibt die Prüfung des Filtrates mit Nitroprussidnatrium Aufschluss; so lange noch in Wasser lösliches Schwefelmetall im Waschwasser vorhanden ist, färbt es sich mit jenem Reagens violett.

Die von dem ersten Absatze abgegossene Flüssigkeit ist reich genug an Natriumcarbonat, um noch wiederholt neue Mengen Schwefelantimon in Kermes überzuführen, dessen Zusammensetzung sich mehr und mehr ändert, da die Flüssigkeit sich fortwährend an Schwefelnatrium bereichert. Es gelingt selbst bei sehr anhaltendem Kochen, schon wegen der Bildung der oben erwähnten Nebenproducte nicht, eine gegebene Menge Schwefelantimon vollständig in Kermes zu verwandeln; die Ausbeute pflegt 70 pC nicht zu übersteigen.

Je nach den Einzelnheiten des Verfahrens wird der in der Kälte entstehende Absatz verschieden sein, daher der „Kermes“ jeweilen nach Vorschrift der betreffenden Pharmacopöe darzustellen ist.

Eigenschaften. Der Hauptsache nach ist der Kermes nichts anderes als amorphes Schwefelantimon Sb^2S^3 von weit geringerem specifischen Gewichte als das krystallisirte und von eigenthümlicher rothbrauner Farbe, ganz entsprechend als „rubeum“ bezeichnet. Dünne Häutchen des Kermes, welche sich fest an die Glaswände anlegen, sehen mehr gelb aus. Bei rascher Abkühlung nach der obigen Vorschrift dargestellt, ent-

ält er nur wenige oder oft gar keine Kryställchen von Antimonoxyd beigemischt. Will man ein oxydreiches Präparat haben, so muss man statt des in alkalischen Carbonaten nur schwer löslichen krystallisirten Schwefelantimons das amorphe, wie oben erwähnt, durch Säuren gefällte Sulfür anwenden. Wird dieses mit Sodalösung gekocht, so fällt in der Kälte ein Kermes nieder, dessen Zusammensetzung sich durchschnittlich ziemlich der Formel $(Sb^2S^3)^2 + Sb^2O^3$ nähert. Das Microscop zeigt jedoch, dass das krystallisirte Oxyd unverbunden neben dem amorphen Sulfür liegt, und vermittelst Weinsäure lässt sich ersteres leicht ausziehen. Während der Abkühlung der Lauge scheidet sich zuerst Schwefelantimon ab, das Oxyd vorwiegend erst später. Wartet man ab, bis die Flüssigkeit, in welcher der Kermes sich bildet, auf ungefähr 60° gesunken ist und gibt den Niederschlag alsdann auf das Filtrum, so fällt der bei weiterer Abkühlung im Filtrat entstehende Kermes so oxydreich aus, dass die Kryställchen oft schon für das unbewaffnete Auge deutlich genug werden.

Hierin liegt ein Grund mehr für die ungleiche Beschaffenheit des Präparates bei Darstellungen, welche doch nur in untergeordneten Puncten von einander abweichen.

Um einen immer gleichen Kermes zu haben, müssten die Pharmacopöen einem z. B. aus Brechweinstein oder Antimonchlorür gefällten reinen getrockneten Sulfür eine genau bestimmte Menge Oxyd beimengen lassen.

Die chemischen Eigenschaften des amorphen braunrothen Antimonsulfürs sind übrigens die gleichen, wie die des krystallisirten. Erhitzt man in einer offenen Flasche Kermes oder aus Brechweinstein oder Antimonchlorür gefälltes Antimonsulfür mit Glycerin auf 150°, so geht es nach einigen Stunden, rascher in höherer Temperatur unter sehr auffallender Verdichtung in die schwarze Form über und zeigt unter dem Microscop die zierlichsten stahlglänzenden Krystallnadeln. Die Schwärzung, doch zunächst ohne Krystallisation, beginnt auch bei ungefähr 150°, wenn Kermes für sich im Glasrohr erhitzt wird, wobei aber schon Schwefel sublimirt und Oxysulfür entsteht. Rasch geschmolzener und langsam erkaltender Kermes wird zu krystallinischem schwarzem Sulfür.

Erhitzt man gleiche Theile Antimonsulfür und Salmiak, so verflüchtigen sich Antimonchlorür und Schwefelammonium, welche sich an den kältern Wandstellen wieder als schwarzes amorphes Antimonsulfür und Salmiak verdichten, gesäumt von einem Ringe gelbrothen Sulfürs.

Wird Kermes stundenlang in einer Flasche mit Salmiaklösung (1 in 8 Wasser) gekocht, so entweicht durch das auf-

gesetzte Rohr etwas Schwefelammonium und die bei Siedhitze filtrirte Flüssigkeit lässt in der Kälte Antimonoxychlorür fallen. Schon Wasser allein, das man anhaltend mit Kermes kocht, veranlasst die Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff; das Filtrat trübt sich beim Erkalten durch Abscheidung einer geringen Menge von Antimonhydroxyd SbO^2H, welches tagelang in der Flüssigkeit schwebend bleibt.

Prüfung. In Betreff des Oxydgehaltes gibt schon die microscopische Besichtigung einer mit Glycerin auf dem Objectträger auszubreitenden Probe Aufschluss; man bestimmt denselben, indem man eine gewogene Menge Kermes mit Weinsäure, gelöst in 3 Th. Wasser, digerirt. Um Arsen aufzufinden, verfährt man wie bei Antimonchlorür und dem krystallisirten Schwefelantimon (p. 828) angegeben, oder in der bei Brechweinstein unter 2 erwähnten Art. Da das Schwefelarsen in alkalischen Flüssigkeiten so sehr leicht löslich ist, so kann es dem Kermes auch schon z. B. durch kalt gesättigte Auflösung von Mononatriumcarbonat (§ 227) entzogen werden, das Filtrat darf nach dem Ansäuern nicht Schwefelarsen fallen lassen.

Mit 200 Th. Sodalösung (1 in 2 Wasser) auf 90° erwärmt, muss der Kermes, bis auf einen ganz unerheblichen Rückstand, eine klare farblose Lösung geben; das beim Erkalten des Filtrates von ungefähr 60° an wieder erscheinende Schwefelantimon ist von Antimonoxyd in zahlreichen kurzen Prismen begleitet, welche bei einer Vergrösserung von 150 Malen deutlich sichtbar sind, bei langsamer Abkühlung auch wohl so gross ausfallen, dass sie ohne weiteres wahrnehmbar sind.

Heissem Wasser, das mit dem Kermes geschüttelt wird, darf derselbe weder alkalische noch saure Reaction verleihen, überhaupt nichts an dasselbe abgeben.

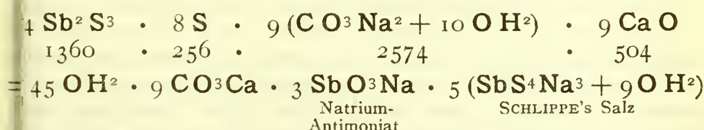
Geschichte. Indem BASILIUS VALENTINUS ein Gemenge von Schwefelantimon und Salmiak der Sublimation unterwarf, bemerkte er die Bildung von rothem Antimonsulfür; GLAUBER sowie N. LÉMERY stellten dasselbe durch Kochen des Grauspiessglanzes mit ätzenden und kohlensauren Alkalien dar. Ein Schüler des erstern, Apotheker in Landau, machte den dortigen französischen Statthalter DE CHASTENAY damit bekannt und von diesem erhielt der Pariser Chirurg DE LA LIGERIE davon Mittheilung und endlich durch letztern 1713 der Carthäusermönch SIMON in Paris. Als dieser 1714 einen Ordensbruder erfolgreich mit dem Präparate behandelte, gelangte es unter dem Namen Poudre des Chartreux alsbald zu hohem Ansehen

und der französische Staat kaufte 1720 von dem Wundarzte DE LIGERIE das Geheimniss der Darstellung des Pulvers. Es wurde durch Kochen ungarischen Schwefelantimons mit Pottaschelösung erhalten; die Pottasche gewann LIGERIE durch Verpuffung von Salpeter mit Kohle. In Frankreich erhielt das neue Heilmittel auch sofort den Namen *Kermes minerale*, indem man es seiner Farbe wegen mit der Kermes-Schildlaus, *Coccus Vermilio* G. PLANCHON (Coccus Ilicis L, zum Theil), verglich. Das befruchtete Weibchen derselben, in Südeuropa und Nordafrica auf Quercus coccifera L. lebend, war im Mittelalter, besonders in Montpellier, ein wichtiger Farbstoff der Scharlachfärberei, eine Anwendung, welche aus dem Oriente zu stammen scheint. Das Wort Kirm, das dem Ausdrucke Kermes zu Grunde liegt, bedeutet in Persien Wurm.

Seit der Einführung des Mineralkermes in die Medicin tauchten sehr zahlreiche Darstellungsweisen desselben auf. BERTHOLLET zeigte 1796, dass er aus Antimon und Schwefel besteht, und ROSE stellte 1839 seine Zusammensetzung fest.

§ 303. ANTIMONSULFID. — STIBIUM SULFURATUM AURANTIACUM.

Darstellung. In der Natur kommt das Sulfid Sb^2S^5 nicht vor und durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel erhält man nur Sb^2S^3. Das erstere könnte wohl durch Zersetzung des Chlorids $SbCl^5$ gewonnen werden; in der Praxis zieht man aber vor, eine in Wasser lösliche Verbindung des Antimonsulfids mit Säure zu zersetzen. Zu diesem Zwecke eignet sich am besten das SCHLIPPE'sche Salz, welches sich beim Kochen von möglichst fein gepulvertem Antimonsulfür und Natronlauge mit Schwefel rasch bildet, nur langsam in der Kälte. Statt des Natrons wendet man gewöhnlich Soda und Kalk an:



$$4\,Sb^2S^3 \cdot 8\,S \cdot 9\,(CO^3Na^2 + 10\,OH^2) \cdot 9\,CaO$$
$$1360 \cdot 256 \cdot 2574 \cdot 504$$
$$= 45\,OH^2 \cdot 9\,CO^3Ca \cdot 3\,SbO^3Na \cdot 5\,(SbS^4Na^3 + 9\,OH^2)$$

Natrium-Antimoniat — SCHLIPPE's Salz

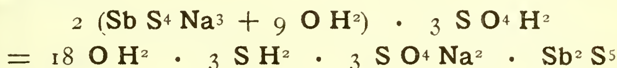
Den beigesetzten Moleculargewichten entsprechen nahezu die runden Zahlen 16 . 3 . 30 . 6; in der Ausführung haben sich Verhältnisse wie z. B. die folgenden zweckmässig erwiesen: Schwefelantimon 3, Schwefel 1, Soda 9, Kalk 2. Von Neben-

vorgängen abgesehen, welche in obiger Gleichung nicht ausgedrückt sind, wird durch eine Vermehrung der Soda und des Kalkes eine raschere Auflösung des Schwefelantimons herbeigeführt. Man löst die Soda im vierfachen Gewichte heissen Wassers, erhitzt zum Kochen, rührt den mit dem dreifachen Gewichte Wasser gelöschten Kalk dazu und trägt nach und nach das Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel in die Lauge, welche im vollen Sieden erhalten wird, bis das Schwefelantimon verschwunden ist. Die noch warme Flüssigkeit lässt im Laufe eines Tages in einem verschlossenen gusseisernen Kessel oder in einer Flasche etwas braunes Schwefelantimon und das nicht gelöste Mineral fallen, worauf man die klar abzuziehende Flüssigkeit angemessen eindampft und in geschlossenem Gefässe hinstellt, um die Krystallisation des SCHLIPPE'schen Salzes abzuwarten. Den durch Kermes braun gefärbten Rückstand zieht man noch einmal mit heissem natronhaltigen Wasser aus und vereinigt das Filtrat mit der übrigen Flüssigkeit. Kommt es darauf an, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, so setzt man der klaren Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes nach entsprechender Concentration so viel Weingeist und etwas Natronlauge zu, dass eben eine leichte, beim Umschütteln wieder verschwindende Trübung einzutreten beginnt. Hierauf füllt man eine Flasche mit der Flüssigkeit und lässt das Salz in der Kälte anschiessen. Es krystallisirt in grossen gelblichen regulären Tetraëdern oder Combinationen desselben mit dem Rhomben-Dodecaëder. Man nimmt sie rasch aus der Mutterlauge, spritzt sie sogleich mit wenig kalter verdünnter Natronlauge ab und presst sie zwischen Löschpapier. Versetzt man die Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes mit zu viel Weingeist, so krystallisirt Natriumthiosulfat mit demselben in Nadeln heraus.

Das SCHLIPPE'sche Salz löst sich in 1 Th. kochendem Wasser, in 3 Th. bei 17°, aber noch reichlicher löst sich das entsprechende Schwefelsalz des Arsens $(AsS^4Na^3)^2 + 15\,OH^2$, welches auch schwieriger krystallisirt, daher in der Mutterlauge bleibt. Durch die Darstellung des SCHLIPPE'schen Salzes kann man aus arsenhaltigem Material reines Antimonsulfid gewinnen. Ausser dem Natriumsulfarsenat enthält die von SCHLIPPE's Salz abgegossene Lauge auch die bei der Einwirkung von Schwefel auf ätzende Alkalien immer entstehenden Nebenproducte, namentlich Thiosulfat, auch wohl Sulfat. Nach dem Auskrystallisiren des SCHLIPPE'schen Salzes kann die Flüssigkeit beim Eindampfen eine krystallisirte Verbindung desselben mit Thiosulfat $SbS^4Na^3 + SO^3SNa^2 + 20\,OH^2$ liefern, schliesslich auch Thiosulfat allein.

Dampft man die Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes im

Vasserbade ein, so wird braunes Schwefelantimon frei; der
r ht allzu lange erwärmte Rückstand löst sich jedoch im
Vasser wieder beinahe vollständig auf. Oberflächlich, z. B.
crch Stehen über Schwefelsäure entwässertes Salz lässt sich
sır wohl aufbewahren. Dasselbe reagirt alkalisch und zieht
Kohlensäure schon aus der Luft an; das Schwefelnatrium be-
ginnt sich zu zersetzen und in gleichem Verhältnisse bedeckt
sh das Schwefelsalz mit gelbrothem Antimonsulfid. Andere
Suren zersetzen dasselbe gleichfalls; um daraus das Antimon-
slfid oder *Goldschwefel* zu erhalten, giesst man das SCHLIPPE-
she Salz, in 20 bis 30 Th. Wasser gelöst, zu verdünnter
Salzsäure oder Schwefelsäure in geringem Überschusse. Nach
r Gleichung



$$2\,(Sb\,S^4\,Na^3 + 9\,O\,H^2) \cdot 3\,S\,O^4\,H^2$$
$$= 18\,O\,H^2 \cdot 3\,S\,H^2 \cdot 3\,S\,O^4\,Na^2 \cdot Sb^2\,S^5$$

ıd auf 962 Th. des Schwefelsalzes etwas über 294 Th. Schwefel-
ure, z. B. 360 Th. Säure von $1{,}840$ sp. G. zu nehmen, welche mit
,00 Th. Wasser verdünnt werden. Der schön gelbrothe
norphe Niederschlag wird sogleich gesammelt und ausge-
aschen, anfangs bei 40 bis 50°, zuletzt bei 100° getrocknet
ıd vor Licht und Feuchtigkeit geschützt.

In der vom SCHLIPPE'schen Salze getrennten Mutterlauge
: noch viel Antimonsulfid, aber auch Natriumthiosulfat und
chwefelnatrium enthalten. Übersättigt man dieselbe mit Säure,
fällt nur ein sehr unreiner Goldschwefel nieder, welcher
esonders auch Schwefel und Schwefelarsen enthält.

Zusammensetzung.			
	2 Sb	244	60,4
	5 S	160	39,6
	$Sb^2\,S^5$.	404	100,0

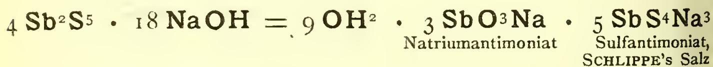
§ 304.

Eigenschaften. Der Schwefel ist in diesem Präparate
chwach gebunden. Schon bei längerer Aufbewahrung im vol-
n Tageslichte wird es missfarbig, indem eine langsame Oxy-
ation des Schwefels einzutreten beginnt und ohne Zweifel
puren von Antimonsulfür und Oxysulfür entstehen, welche die
'erfärbung bedingen. Bei gleichzeitigem Zutritte von Feuch-
gkeit bildet sich bald Schwefelwasserstoff und sogar Spuren
eier Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure), obwohl die-

selbe für sich in nur etwas concentrirtem Zustande nicht dargestellt werden kann. Mangelhaft aufbewahrter Goldschwefel, nach längerer Zeit aber auch in gut verschlossenem Glase liegender, ertheilt dem Wasser oder Weingeist, die man damit schüttelt, saure Reaction und im Filtrate lassen sich Schwefelsäure und höchst geringe Spuren von Thioschwefelsäure nachweisen, oder wenigstens eine der ähnlichen Polythionsäuren, deren anfangs weiss niederfallendes Silbersalz sich alsbald schwärzt.

Erhitzt man den Goldschwefel stundenlang auf 115°, so sublimirt nach und nach Schwefel und das Präparat verwandelt sich in graues Sulfür, was ebenso gut erfolgt, wenn man den Goldschwefel mit Glycerin von $1{,}_{230}$ sp. Gew. während einiger Stunden auf 150° erhitzt; aus dem klar abgegossenen Glycerin setzt sich der Schwefel nach Verdünnung mit Wasser in weissen amorphen Flocken ab. Das zurückbleibende Schwefelantimon ist wenigstens im erstern Falle amorph, so dass neben dem rothen und braunrothen auch ein grauschwarzes amorphes Sulfür Sb^2S^3 zu unterscheiden ist. Die Umwandlung des Goldschwefels in das letztere erfolgt besonders leicht, wenn man ihn mit officineller Antimonchlorürflüssigkeit (§ 300) schüttelt.

Schüttelt man das Antimonsulfid mit dem zehnfachen Gewichte Natronlauge von $1{,}_{10}$ sp. G., so scheidet sich amorpher Schwefel ab und das Antimon bleibt der Hauptsache nach als Natriumsulfantimonit in Lösung; aus dem gelb gefärbten Filtrate krystallisirt sehr bald antimonsaures Natrium heraus, nach einigen Stunden in der Kälte auch wohl SCHLIPPE'sches Salz. Trägt man das Antimonsulfid in die kochende Lauge, so löst es sich fast ganz auf:



$$4\,Sb^2S^5 \cdot 18\,NaOH = 9\,OH^2 \cdot 3\,SbO^3Na \cdot 5\,SbS^4Na^3$$

Natriumantimoniat — Sulfantimoniat, SCHLIPPE's Salz

Beim Erkalten krystallisirt das letztere leicht sehr schön heraus.

Von warmer Sodalösung wird der Goldschwefel leicht aufgenommen; beim Erkalten scheidet sich nicht sogleich wieder Schwefelantimon ab, sondern zunächst höchstens, besonders in der Siedhitze, antimonsaures Natrium. Nach längerem Stehen entsteht erst ein Absatz von Kermes.

Ebenfalls im Gegensatze zum letztern löst sich der fein zerriebene Goldschwefel in 200 Th. Ammoniak von $0{,}_{960}$ sp. G., wobei allerdings etwas missfarbiger Kermes, Schwefel oder Antimonoxyd zurückbleiben kann.

Die klar filtrirte gelbe Lösung trübt sich in offener Schale ald durch Schwefelabscheidung und lässt während der Abunstung des Ammoniaks zinnoberrothes Schwefelantimon fallen, elches in Ammoniak wieder löslich ist. Wenn die ammoniaalische Auflösung des Goldschwefels längere Zeit an der Luft eht, so bildet sich darin in reichlicher Menge Thiosulfat nterschwefligsaures Ammonium). In Ammoniumcarbonat löst ch das Antimonsulfid nicht.

Mischt man 5 Th. Goldschwefel mit 8 Th. Salmiak, so eginnt schon bei 100° eine Umsetzung und in höherer Temeratur verflüchtigen sich im offenen Rohr Antimonchlorid und chwefelammonium, die sich bei der Abkühlung zu gelbrothem chwefelantimon verdichten, welchem sich etwas schwarzes morphes Sulfür beimengt.

Prüfung. In den oben erwähnten Lösungsmitteln löst ich der Goldschwefel besonders in der Wärme, wobei jedoch ewöhnlich ein geringer Rückstand erhalten wird, der aus chwefel oder antimonsaurem Natrium besteht. Ersterer wird urch kochende Natronlauge, letzteres durch Weinsäure gelöst. ochende Salzsäure von 1,12 sp. G. löst das Antimonsulfid zu hlorür $Sb\,Cl^3$ und lässt Schwefel zurück. Auf Arsen wird in leicher Art geprüft wie bei Kermes. Zum Vulcanisiren des autschuks (§ 94) dienendes Antimonsulfid pflegt oft Gyps zu nthalten, der bei der Behandlung des Präparates mit Sodaösung zurückbleiben oder zum Theil in Carbonat verwandelt erden würde.

Dem Goldschwefel beigemengter Schwefel löst sich nicht uf, wenn man erstern mit 200 Th. Ammoniak schwach erwärmt. chwefelkohlenstoff entzieht auch sonst reinem Antimonsulfid isweilen geringe Mengen von Schwefel, welche von der Zeretzung von Thiosulfat herrühren können, das sich leicht dem CHLIPPE'schen Salze beimengt, wenn es nicht sehr rein rystallisirt.

Durch Waschen mit Weingeist ist der Goldschwefel so eicht von Säure zu befreien, dass man ihn sehr wohl säurefrei der doch von nur schwach saurer Reaction verlangen darf; r soll an Wasser nichts abgeben.

Geschichte. Der vielleicht von BASILIUS VALENTINUS schon ekannte Goldschwefel erhielt diesen Namen 1603 durch QUERETANUS; GLAUBER nannte ihn Panacea antimonialis oder Sulfur urgans universale. Die sehr zahlreichen Vorschriften zur Beeitung des Antimonsulfids wurden verdrängt, als SCHLIPPE 1821 as nach ihm benannte Schwefelsalz entdeckte und zur Dar-

stellung des damals noch sehr viel gebrauchten Goldschwefels empfahl. Er schmolz, um sein Salz zu gewinnen, 4 Theile Schwefelantimon, 8 Th. entwässertes Natriumsulfat, 2 Th. Kohle zusammen, kochte die Masse mit Wasser und 1 Th. Schwefel aus und dampfte zur Krystallisation ab. Schon bei der Schmelzung bildet sich unter Abscheidung von Antimon etwas Sulfid und Aetznatron, daher die Darstellung auf nassem Wege vortheilhaft ist. Sie wurde 1837 von MITSCHERLICH eingeführt.

XXXII. ALUMINIUMSALZE.

§ 305. ALAUN. — ALUMEN.

Bildung. Vorkommen. Wenn schwefelige Säure oder Schwefelsäure auf Feldspatgesteine einwirkt, so entstehen Aluminiumsulfat und Verbindungen desselben mit Kaliumsulfat, z. B. der *Federalaun* oder *Haarsalz* $(S\,O^4)^3\,Al^2 + 18\,O\,H^2$, der *Aluminit*, Hallit oder Websterit $S\,O^4\,(Al\,O)^2\;9\,O\,H^2$, der *Alunit* oder *Alaunstein* $(S\,O^4)^4\,Al^2\,K^2 + 2\,Al^2\,(O\,H)^6$ oder $(S\,O^4)^2 \begin{cases} Al \\ K \end{cases} + 2\,Al\,(O\,H)^3$ und endlich der Alaun.

Besonders in vulcanischen Gegenden bilden sich in dieser Art nicht unbedeutende Mengen Alaun.

Darstellung. Dieselbe beruht hauptsächlich auf den hiernach genannten Rohstoffen. I. *Alunit* kommt in reichlicher Menge in krystallinischen oder faserigen Massen in verschiedene Gesteine *(Alaunfels)* eingesprengt oder derb vor.

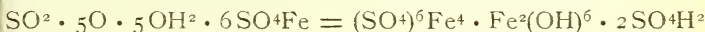
Die Verarbeitung des Alunits geht darauf aus, das Aluminiumhydroxyd zu entwässern, um die Bildung von basischem Alaun zu verhindern. Dieses wird erreicht, indem man den Alaunfels einige Stunden auf 400 bis 500° erhitzt; höhere Temperatur würde Verlust von Schwefeldioxyd zur Folge haben. Befeuchtet man die geröstete Masse mit Wasser, so zerfällt sie zu einem Brei, welcher an heisses Wasser Alaun abgibt, während die Thonerde grösstentheils zurückbleibt.

Der Alaunfels von Allumiera und Tolfa unweit Cività vecchia und Montioni, gegenüber Elba, liefert den römischen

laun; auch in Ungarn, Griechenland, in der Auvergne findet ch Alunit.

II. In *Alaunschiefer* und *Alaunerde*, welche neben Thon in vertheilte Schwefelkiese, nicht schon Aluminiumsulfat entalten, muss durch Verwitterung und Röstung die Bildung von chwefelsäure herbeigeführt werden. Manche dieser Schiefer ɔmmen in der Braunkohle vor oder sind doch so kohlenstoff-eich, dass sie zum Verglimmen gebracht werden können, sich ıch wohl freiwillig entzünden, wenn die Erhitzung durch die erwitterung der Kiese einmal eingeleitet ist. Je nach den in er Natur gegebenen Bedingungen ist langsamere oder schnelre Verwitterung oder künstliche Röstung vortheilhafter; sehr iufig lässt man der letztern eine freiwillige Verwitterung vorusgehen. In jedem Falle ist die Bearbeitung des Materiales ıf möglichste Ausnutzung des Schwefels gerichtet, sei er nun ı Form von Kies, meist $Fe\,S^2$, Sulfat oder in elementarem ustande vorhanden. Zu weit gehende Erhitzung würde Subliation des letzteren oder Entwickelung von $S\,O^2$ herbeiführen.

Der Schwefelkies liefert zunächst Eisenvitriol und schwefege Säure: $Fe\,S^2 \,.\, 6\,O = S\,O^4\,Fe \cdot S\,O^2$, dann Ferrisulfat, errihydroxyd und Schwefelsäure:



$$SO^2 \cdot 5O \cdot 5\,OH^2 \cdot 6\,SO^4Fe = (SO^4)^6Fe^4 \cdot Fe^2(OH)^6 \cdot 2\,SO^4H^2$$

Ferrisulfat und das Hydroxyd vereinigen sich zu basischem ulfat $(S\,O^4)^3\,Fe^2 + 5\,Fe^2\,(O\,H)^6 + 3\,O\,H^2$ und die Schwefeliure wirkt auf Thon und bildet Aluminiumsulfat.

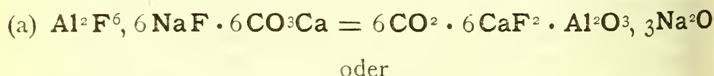
Das Eisensulfat wird bei längerer Berührung mit dem hon, besonders bei entsprechender Erwärmung ebenfalls mehr nd mehr zur Bildung von Aluminiumsulfat in Anspruch geommen und bei günstigem Verlaufe der Fabrication bleibt nur ehr basisches, an Säure armes Ferrisulfat zurück. Die Proucte der Verwitterung oder Röstung werden mit Wasser auselaugt, die überschüssige Säure der Lösung vermittelst basichem Alaun abgestumpft, worauf das mit in die Flüssigkeit bergegangene Ferrisulfat nahezu vollständig niederfällt. Der ngemessen concentrirten Auflösung des Aluminiumsulfates wird ie entsprechende Menge Kaliumsulfat beigegeben, worauf bei uhigem Stehen grosse, bei gestörter Krystallisation kleine launkrystalle „Alaunmehl," erhalten werden. Von dem bei uter Fabrication nur noch geringen Eisengehalte lässt sich er Alaun durch Umkrystallisiren befreien.

Alaunerde wird in Deutschland an verschiedenen Puncten erarbeitet, so z. B. seit dem XVI. Jahrhundert in Schwemsal ei Düben, nördlich von Leipzig, in Buchsweiler im Unterelsass.

In der Umgebung der Alaunwerke von Lüttich haben sich seit sehr langer Zeit gewaltige Massen Abfälle von Alaunschiefer aufgehäuft, welche durchschnittlich noch gegen 18 pC Thonerde enthalten. Die Aufarbeitung derselben ist in neuerer Zeit in der Art in Angriff genommen worden, dass man ihnen in angefeuchtetem Zustande die schwefelige Säure zuführt, welche sich beim Rösten der Zinkblende entwickelt. Das Schwefeldioxyd wird vollständig aufgenommen und nach einiger Zeit die Thonerde als Sulfat ausgelaugt. Es wird entweder als solches zur Trockne gebracht oder mit Hülfe ammoniakreichen Gaswassers in Alaun übergeführt.

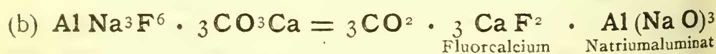
III. Sehr reiner Alaun wird aus *Kryolith*, Fluoraluminiumnatrium $Al^2F^6 + 6NaF$, gewonnen. Dieses Mineral ist 1795 in Grönland und seither nur noch, weniger rein, in Miask im Ural aufgefunden worden. Bei Ivitut (oder Evigtok), in einem Thale der Bucht von Arsuk in Südwest-Grönland, in 61° nördlicher Breite und 48° westlicher Länge (von Greenwich), sind seit 1854 unerschöpfliche Lager des Minerals, grösstentheils mit 12 bis 20 pC Quarz, Kalkspat, Flusspat, Bleiglanz, Kiesen und andern Erzen verunreinigt, aufgeschlossen worden, welche bereits über 100 Mill. kg rohen Kryolith nach America (Fabrik „Natrona" bei Pittsburgh) und Europa geliefert haben. Dänemark hat die Lager als Staatseigenthum erklärt und überlässt die Ausbeutung, gegen entsprechende Abgabe, einer Gesellschaft. Die Verschiffung lohnt sich, bis der Kryolithgehalt des Gesteines unter 80 pC sinkt; es ist dann meist dunkelgrau, während das reine Fluoraluminiumnatrium jener Gruben in farblosen triklinischen Krystallen oder durchscheinenden blätterigfaserigen Massen auftritt.

Der Kryolith lässt sich leicht spalten und zerreiben; er schmilzt schon in der einfachen Gaslampe am Platindraht. Man setzt 2 Th. des fein gepulverten Minerals, gemischt mit 3 Th. Kreide, einer mässigen Glühhitze aus, wobei die Gleichmässigkeit der Einwirkung durch angemessenen Zusatz von Fluorcalcium sehr befördert und doch, ohne eigentliche Schmelzung auf gutes Zusammensintern beschränkt wird. Das Aluminium geht in Natriumaluminat über:



(a) $Al^2F^6, 6NaF \cdot 6CO^3Ca = 6CO^2 \cdot 6CaF^2 \cdot Al^2O^3, 3Na^2O$

oder



(b) $AlNa^3F^6 \cdot 3CO^3Ca = 3CO^2 \cdot 3CaF^2 \cdot Al(NaO)^3$

Fluorcalcium — Natriumaluminat

Mit Wasser ausgezogen, liefert letzteres beim Einleiten von ‍hlensäure Thonerde und Soda.



$$2\,Al(ONa)^3 \cdot 3\,CO^2 \cdot 3\,OH^2 = 3\,CO^3Na^2 \cdot Al^2(OH)^6$$

Die Thonerde hält jedoch Natriumcarbonat fest gebunden rück und kann nur durch sehr anhaltendes Auskochen davon freit werden, so dass sie in der Regel nicht zur Darstellung n krystallisirtem Alaun benutzt wird. Meistens löst man den ederschlag in verdünnter Schwefelsäure, dampft so weit ein, ss die Flüssigkeit nach dem Erkalten erstarrt und bringt se hauptsächlich aus Aluminiumsulfat $(SO^4)^3Al^2 + 18\,OH^2$ stehende feste Masse in Tafelform, unter dem Namen *con-trirter Alaun*, auf den Markt. Auf Kaliumalaun kann das uminiumsulfat nach dem in II angegebenen Verfahren ver-beitet werden.

IV. Seit 1861 ist man auf Ablagerungen mehr oder niger reiner Thonerde aufmerksam geworden, die sich in n verschiedensten Gegenden vorfinden und zieht derartige neralien auch zur Alaunfabrication herbei. Nach einem der erst ausgebeuteten Fundorte bei les Baux, unweit Arles, im one - Delta, ist diesen Thonerdehydraten die Bezeichnung *uxit* beigelegt worden. Die reine Verbindung scheint der rmel $Al^2O^3 + 2\,OH^2 = Al^2O(OH)^4$ zu entsprechen; statt r hiernach zu erwartenden 74 pC Thonerde Al^2O^3, welche n einzelnen Sorten in Krain und les Baux erreicht werden, ten andere Bauxite weit geringere Mengen dar und alle sind rk eisenhaltig. Sie werden zu Natriumaluminat oder Alu-niumsulfat verarbeitet, indem man sie mit einem Gemenge n Natriumsulfat und Kohle glüht oder auf nassem Wege ter Druck mit Soda oder Schwefelsäure behandelt. Mit dem triumaluminat verfährt man, wie unter III. angegeben, und s Aluminiumsulfat wird nach II in Alaun verwandelt.

Zusammensetzung.	2 Al	54	10,3
	3 O	48	
	2 K	78	9,9
	O	16	
	$4\,SO^3$	320	33,7
	$24\,OH^2$	432	45,6
	$(SO^4)^4Al^2K^2 + 24\,OH^2$	948	100,0

er

$(SO^4)^2AlK$	258	54,4
$12\,OH^2$	216	45,6
$AlK\,2\,SO^4 + 12\,OH^2$	474	100,0

§ 306.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in grossen Octaëdern des regulären Systems von $1{,}_{724}$ sp. G., welche mitunter auch Würfelflächen darbieten. Sie ritzen Steinsalz, sind aber weniger hart als Kalkspat. Der Alaun schmeckt eigenthümlich herbe („styptisch") und röthet Lakmus. Er wird gelöst von 25 Th. Wasser bei 0°, von 7 bei 20°, von $0{,}_5$ bei 100°. Es ist, wenigstens für die Siedetemperatur, anzunehmen, dass der Alaun im Wasser in Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat zerfällt.

Er wird von warmem, entwässerten Glycerin reichlich aufgenommen, bleibt bei 17° in $1{,}_7$ Th. lange gelöst und krystallisirt erst bei längerem Stehen in der Kälte in verzerrten Octaëdern heraus. Von einer Auflösung von Aluminiumsulfat wird der Alaun fast gar nicht aufgenommen.

Er verwittert bei gewöhnlicher Temperatur auch in trockener Luft nur wenig, gibt aber von 60° langsam $18\,OH^2 = 34{,}_{12}$ pC Wasser ab, die er in der Kälte allmählich wieder anzieht. Bei 120° gehen $20\,OH^2$ fort, bei 180° vermag der Alaun nur noch 1 Mol. OH^2 zurückzuhalten. Von 185° an verliert er auch dieses; kleine Mengen Alaun können selbst im Luftstrome von 100°, allerdings erst nach einigen Tagen, völlig ihres Wassers beraubt werden; der Rückstand bleibt in Wasser löslich. Glüht man wasserfreien Alaun stark, so destillirt die Schwefelsäure des Aluminiums, in Form von SO^3, SO^2 und Sauerstoff, ab.

Bei 92° verflüssigt sich der Alaun im Krystallwasser und erstarrt bei ruhigem Stehen oft erst nach längerer Zeit wieder.

Frisch umkrystallisirter, lufttrockener Alaun gibt in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade eine klare Flüssigkeit, welche sich allmählich trübt, wenn sie wochenlang bei 100° stehen bleibt. Ohne Zweifel scheidet sich wasserfreier Alaun oder das Gemenge der Sulfate ab. Beim Erkalten erstarrt der flüssig gebliebene Antheil zu einer durchscheinenden Masse, einem basischen Aluminium-Kaliumsulfate, welches sich so plötzlich ausdehnt, dass das Glasrohr zersprengt zu werden pflegt. Dieser Zerfall des Alauns beginnt schon bei der Siedetemperatur des Alcohols; erhitzt man Alaun im geschlossenen Rohre einen Tag lang auf 78°, so zeigt er schon bei der Auflösung in siedendem Wasser eine sehr schwache Trübung.

Mit Zink entwickelt die Alaunlösung Wasserstoff, besonders beim Erwärmen in einer Platinschale; neben Zinksulfat entsteht der basische Alaun $(SO^4)^3Al^2 + 2\,Al^2O^6H^6 + SO^4K^2 + 3\,OH^2$, welcher als *Löwigit*, in Schlesien, Ungarn, und Tolfa vorkommt

ıd nur durch Krystallwassergehalt vom Alunit abweicht, den · in der Natur begleitet. Eine schwer lösliche Verbindung ›n wahrscheinlich sehr ähnlicher Zusammensetzung scheidet :h aus, wenn Alaunlösung wochenlang im Sieden erhalten ird. — Mit Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat geschüttelt, sst die Alaunlösung alle Thonerde fallen.

Stumpft man die saure Reaction der bei 40° gesättigten launlösung vermittelst eines Alkalis, am besten mit Ammoniak,), so krystallisirt beim Erkalten der Alaun in Octaëdern mit /ürfelflächen oder in Würfeln, seltener in Rhombendodecaëdern, :raus, welche die p. 841 angegebene Zusammensetzung besitzen. /urde so viel Alkali zugesetzt, dass ein bleibender Nieder- :hlag zu entstehen begann, so enthielt derselbe alles Eisen, ›fern der Alaun mit Ferrisalz verunreinigt war. Der *cubische llaun* aus Italien (Römischer Alaun) war daher früher seiner .einheit wegen besonders gesucht. Durch den Zusatz des lkalis wird in der Alaunlösung die basische, dem Alunit ent- prechende Verbindung $(SO^4)^3 Al^2 + SO^4 K^2 + 2 Al^2 (OH)^6$ ebildet, welche man in Rhomboëdern erhalten kann.

Prüfung. Die Krystallisationsfähigkeit des Alauns ist so ross, dass er mit Leichtigkeit rein geliefert werden kann. chwermetalle, namentlich Zink und Eisen, dürfen darin nicht ›rhanden sein.

Bei der Alaunfabrication verwendet die Industrie oft Am- ıoniumsulfat statt des Kaliumsulfates, so dass *Ammoniumalaun* ntsteht, welcher der Kaliumverbindung in Betreff der Krystall- ›rm, der Löslichkeit und der meisten übrigen Eigenschaften ntspricht:

$SO^4\ 2NH^4$	132	52,3
$(SO^4)^3 Al^2$	342	
$24\ OH^2$	432	47,7
$(SO^4)^4 Al^2 (NH^4)^2 + 24\ OH^2$	906	100,0

In der Technik dient derselbe ohne Unterschied zu den- elben Zwecken, wie der Kalialaun, er enthält sogar noch eine leinigkeit mehr Thonerde (11,2 pC). Auch in der Pharmacie ›esteht kein Grund, denselben auszuschliessen, und nur wegen er für alle Fälle zu wahrenden Gleichförmigkeit ist es noth- /endig, der einen Alaunsorte bestimmt den Vorzug zu geben, nd zwar, nach dem Vorgange der meisten Pharmacopöen, em Kaliumalaun.

Die Prüfung muss also beim Kochen des Alauns mit über- chüssiger Aetzlauge ohne Ammoniakentwickelung eine klare ,ösung liefern.

Der *Natriumalaun* löst sich bei 15° schon in 2 Th. Wasser und krystallisirt daher weniger gut, auch verwittert er sehr leicht, bei 50° vollständig, so dass er nicht rein in den Handel kommt, sondern statt seiner meist das oben p. 840 erwähnte Natriumaluminat. Eine Verwechslung des Natriumalauns mit den beiden andern ist daher nicht wohl möglich.

Entwässerter Alaun. Alumen ustum.

Wenn der Alaun rasch erhitzt wird, so bläht er sich stark auf und verwandelt sich in eine sehr lockere, leicht zerreibliche Masse, welche je nach der Temperatur alles oder beinahe alles Wasser verloren hat. Im ersteren Falle beträgt das zurückbleibende Gemisch der Sulfate des Kaliums und Aluminiums 54,4 pC, vorausgesetzt, dass nicht etwa durch übertriebenes Glühen auch Schwefelsäure verjagt worden war. Zur Entwässerung des Alauns reicht aber eine Hitze von 200° vollkommen aus; man zerschlägt ihn in kleine Stücke, die man während einiger Tage bei 80° verwittern lässt, zerreibt und dann im Wasserbade, schliesslich auf freiem Feuer in einer irdenen oder blanken eisernen Schale unter Umrühren vollends entwässert.

Für chirurgische Zwecke ist gänzliche Entwässerung erforderlich; das fein gepulverte Präparat ist nur in sehr gut verschlossener Flasche vor Wasseranziehung zu schützen. Es muss sich, wenn auch langsam, doch schliesslich ohne Rückstand in 20 Th. warmem Wasser auflösen und darf beim Erhitzen im Glasrohr nicht knistern und kein Wasser abgeben.

Der Ammoniumalaun verhält sich bis gegen 280° in Betreff der Wasserabgabe wie der Kaliumalaun; wird diese Temperatur nicht überschritten, so enthält der Rückstand noch alles Ammoniumsulfat, aber in stärkerer Hitze beginnt letzteres sich zu zersetzen.

Geschichte. Die auf Verwendung des Alauns beruhenden Gewerbe der Färberei und Weissgerberei haben sich schon im griechischen Alterthum entwickelt. Unter *Στυπτερία* verstand man, allerdings nicht ausschliesslich, den Alaun, und auch dieser letztere Ausdruck selbst dürfte mit dem griechischen *ἅλς*, Salz, zusammenhängen. Alaun oder doch Aluminiumsulfat wurde seit 580 v. Chr. von griechischen Ansiedlern auf den Liparischen Inseln gesammelt und den phönikischen Färbereien in Panormos (Palermo) geliefert. Auch in mehreren Gegenden Vorderasiens wurde der Alaun in früher Zeit schon aufgefunden; die

arabischen Chemiker des IX. Jahrhunderts erhielten ihn aus der Umgebung der Stadt Urfa (zwischen Aleppo und Diarbekir in Mesopotamien) oder Orfa, dem alten Edessa, von den Arabern Rochha genannt. Der hier aus Alunit bereitete Alaun, in Europa bis in das vorige Jahrhundert unter dem Namen *Alumen Rochae*, französisch Alun „*de Roche*", sehr verbreitet, bildete einen wichtigen Einfuhrartikel der italienischen Handelsrepubliken. 1275 gelangten genuesische Patricier in den Besitz der grossen Alaunwerke von Fokia, dem alten Phokaia, nördlich von Smyrna. In Italien selbst wurde schon im XII. Jahrhundert Alaun auf Ischia und an andern Puncten der vulcanischen Umgebung Neapels dargestellt, seit 1462 auch in Tolfa, unweit Civitá vecchia, der namentlich früher seiner Reinheit wegen gesuchte römische Alaun.

Agricola erwähnte in der ersten Hälfte des XVI. Jahrhunderts Alaunsiedereien in Böhmen, bei Saalfeld und Lobenstein in Thüringen, bei Plauen und Lüneburg. Die grossartige Ausbeutung der Alaunschiefer in der Umgebung Lüttichs ist bis 1580 zurückzu verfolgen.

Durch Erhitzung des Alauns hatte man schon lange die Säure erhalten; Paracelsus hob hervor, dass derselbe im Gegensatze zu den Vitriolen eine „Erde", kein Metall, enthalte. Erst Hoffmann (1722) erklärte diese Erde für eigenthümlich, und Marggraf wies 1754 namentlich ihre Verschiedenheit von der Kalkerde, Klaproth 1789 ihre Löslichkeit in Aetzkali nach.

Zur Darstellung des Alauns wurde häufig gefaulter Urin verwendet, so dass ohne Zweifel nicht selten Ammoniumalaun erhalten wurde; Kunkel erklärte in der That 1716, dass der Alaun flüchtiges Laugensalz (Ammoniak) enthalte. Marggraf zeigte 1774, dass die Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure erst nach Zusatz von Pottasche Alaun gebe, doch klärten erst Chaptal und Vanquelin 1797 die Bedeutung des Alkalis für die Alaunbildung auf und Letzterer fand, dass das Kalium durch Ammonium vertreten werden kann.

XXXIII. EISENSALZE.

§ 307. FERRIACETAT. — FERRUM ACETICUM.

Bildung. Die Ferriacetate sind wenig beständige Verbindungen, ein Salz $(C^2 H^3 O^2)^6 Fe^2 + 4 O H^2$ soll zwar einmal in krystallinischer Form beobachtet worden sein, als eine bis zu 1,148 eingedampfte Auflösung eine Woche lang unter 0° stand, aber es gelingt nicht, dasselbe z. B. durch Auflösung von frisch gefälltem lufttrockenem Ferrioxyd in Eisessig zu erhalten und ebensowenig durch Zersetzung von $(S O^4)^3 Fe^2$ mit essigsaurem Blei oder Baryum; durch Dialysiren der Auflösung des Ferriacetates entsteht nur die lösliche Form des Hydroxydes.

Wird Eisenhydroxyd in den erforderlichen Verhältnissen vermittelst Essigsäure in Lösung gebracht, so kann man durch Eindampfen bei 70° einen ungefähr der Formel $(C^2 H^3 O^2)^4 Fe^2 (OH)^2$ entsprechenden Rückstand erhalten, welcher sich selbst nach schliesslichem kurzen Trocknen bei 100° wieder in Wasser und Alcohol löslich zeigt. Dieses amorphe Pulver lässt sich in geschlossenen Gefässen aufbewahren; es ist nicht eigentlich als bestimmte chemische Verbindung characterisirt.

Ein Gemenge von 2 Mol. $(C^2 H^3 O^2)^6 Fe^2$ mit $Fe^2 (O H)^6$ würde bei der Analyse die gleichen Zahlen ergeben, wie das angebliche Salz $(C^2 H^3 O^2)^4 Fe^2 (O H)^2$.

Beim Stehen der Ferriacetate an der Luft scheidet sich ein amorpher rothgelber Niederschlag aus, welcher vielleicht anfangs Diacetat $(C^2 H^3 O^2)^2 Fe^2 (O H)^4$ ist, aber auch als Gemenge von $(C^2 H^3 O^2)^6 Fe^2$ mit zwei Mol. $Fe^2 (O H)^6$ betrachtet werden mag. Durch weitere Beimischung von Ferrihydroxyd büsst der Absatz bald seine vollständige Löslichkeit ein.

Verdunstet man wässerige oder alcoholische Auflösungen von Ferriacetat unter stetem Umrühren in Temperaturen von etwa 60°, so weit es ohne Trübung möglich ist und trocknet den Syrup auf Glastafeln in gelinder Wärme vollends aus, so erhält man haltbare, dunkelrothe Blättchen, welche bei sorgfältiger Darstellung mit warmem Wasser oder Weingeist klare Auflösungen liefern.

Darstellung der Auflösung. Die trockenen Ferriacetate haben weniger Eingang gefunden, als Auflösungen derselben, welche leicht von bestimmtem Gehalte bereitet werden können. Nach Vorschrift der Pharmacopoea Germanica z. B. werden 10 Th. Ferrisulfatlösung mit 30 Th. Wasser verdünnt, das auf Zusatz von

8 h. Ammoniak in 160 Wasser niedergefallene Ferrihydroxyd ganz v lständig ausgewaschen und gepresst, so dass sein Gewicht h hstens noch $4^1/_2$ Theilen entspricht. Das Pressen kann umg gen oder doch sehr erleichtert werden, wenn man den Nied schlag zum Gefrieren bringt und wieder aufthauen lässt; er se t sich dann ziemlich dicht ab. Das Hydroxyd muss schon d wegen ganz von Ammoniumsulfat befreit werden, weil dieses d Haltbarkeit der Acetatlösung beeinträchtigt. Es scheint, d s der Zerfall oder doch die Abscheidung des Acetates durch A wesenheit der meisten anderen Salze wesentlich befördert w d. Jede Ferriacetatlösung wird z. B. beim Kochen mit K liumacetat oder Natriumacetat gefällt.

In den erwähnten 10 Th. Eisensulfatlösung sind $0,_8$ Th. E en enthalten; nach der obigen Formel $(C^2H^3O^2)^4 Fe^2(OH)^2$ e ordern $0,_8$ Th. Eisen zur Bildung dieses Salzes $1,_{71}$ Th. E sigsäure $C^2H^4O^2$, welche vorhanden sind in $5,_7$ Th. officin ler verdünnter Essigsäure (§ 43). Pharmacopoea Germa n a lässt das Eisenoxydhydrat in 6 Th. derselben auflösen, v s in der Kälte langsam erfolgt, aber höchstens durch Er w rmung, welche 50 bis 60° nicht überschreitet, unterstützt w rden darf. Wird die Flüssigkeit auf 10 Th. verdünnt, so e hält sie 8 pC Eisen, entsprechend $11,_4$ pC Oxyd Fe^2O^3 und z gt $1,_{134}$ bis $1,_{138}$ sp. G. bei 15°.

Diese sehr auffallend dunkelrothe, herbe schmeckende Flüss keit ist mit Alcohol klar mischbar und zeigt bald grössere, b ld geringere Neigung zur Ausscheidung von Ferrihydroxyd. B i langer Aufbewahrung derselben, namentlich z. B. in zehnf h verdünntem Zustande, tritt dieses ohne weiteres ein, jedenf s bei stundenlangem Verweilen in Wasserbadtemperatur; d s Hydroxyd (oder basische Acetat) verstopft sehr leicht die F tra und sieht nicht so gallertartig aus, wie vermittelst Alk li gefälltes Hydrat. Fügt man einen Tropfen concentrirter S hwefelsäure zu einem Cubikcentimeter der Acetatlösung, so e tsteht ebenfalls nach Kurzem ein Absatz (siehe bei Eisenh droxyd p. 502).

Mit 300 Th. Wasser verdünnt, sieht die Lösung hellbraun a s und nimmt beim Aufkochen deutlicher röthliche Farbe an, w lche nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Mit mehr als 2000 Th. Wasser verdünnte Ferriacetatlösung z gt höchstens noch in Schichten von mehreren Centimetern D cke gelbliche Färbung. Von der noch schöner rothen Aufl sung des Ferrisulfocyanates (Rhodaneisens) unterscheidet sich d e Acetatlösung dadurch, dass sie auf Zusatz von verdünnter S hwefelsäure oder Salzsäure gelb wird und beim Schütteln m t Aether diesen nicht roth färbt.

Phosphorsäure fällt aus der Acetatlösung das Eisen als weisses amorphes Phosphat, welches sich wieder auflöst, wenn man noch mehr Phosphorsäure zugibt. Durch ätzende Alkalien und Carbonate wird alles Eisen als Hydroxyd niedergeschlagen.

Im Gegensatze zu andern Ferrisalzen, z. B. zum Chlorid und Sulfat, gibt die (mit 300 Th. Wasser) verdünnte Acetatlösung mit Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium) keine rothe Färbung, noch auch die bei Natriumthiosulfat (§ 604) erwähnte Reaction. Aus Jodkalium vermag die Acetatlösung nicht Jod abzuscheiden. Dieses letztere, sowie die Färbungen in den beiden erstern Fällen, treten jedoch sofort ein, wenn man einen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt. Zu Blutlaugensalz und Gerbsäure verhält sich das Acetat wie andere Ferrisalze.

Bei der Aufbewahrung ist Berührung mit organischen Stoffen zu vermeiden, weil dieselben auf Ferrisalze reducirend wirken.

Der herbe Geschmack des Eisenacetates tritt sehr zurück, wenn die Auflösung mit Weingeist und Essigäther versetzt wird, wie die Pharmacopöen unter *Tinctura ferri acetici aetherea* vorschreiben.

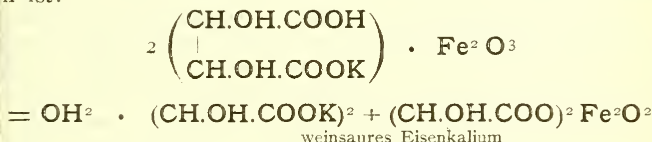
Prüfung. Das feste Salz muss in Weingeist und Wasser bei gelinder Erwärmung vollständig oder doch bis auf einen höchst geringen Rückstand löslich sein und darf hierbei nicht allzu stark nach Essigsäure riechen; streut man es auf Sodalösung (1 in 2 Wasser), so soll kein eigentliches Aufbrausen stattfinden.

Den richtigen Gehalt des flüssigen Präparates ermittelt man durch Bestimmung des sp. G. und des Eisenoxyds. Man versetzt 5 g der Flüssigkeit in einer Platinschale mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet ein und glüht; der Rückstand soll $0{,}57$ g wägen. Andere Methoden zur Bestimmung des Eisens gibt überdies die volumetrische Analyse an die Hand. Eine zweite Probe der Lösung verdünnt man mit gleich viel Wasser und erwärmt im Wasserbade, bis allesEisen abgeschieden ist. Das Filtrat prüft man auf Salzsäure und Schwefelsäure; es darf ferner beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Auch kann man das Eisen durch Schwefelwasserstoff beseitigen; die Fällung erfolgt in der Wärme vollständig, wenn keine anorganische Säure zugegen und die Verdünnung der Acetatlösung nicht das 600-fache übersteigt. Im letztern Falle ist einige Zeit zur Bildung des Schwefeleisens erforderlich.

Geschichte. Schon GEBER hatte Eisenacetat in Händen; d Vorschrift zu der Auflösung rührt von KLAPROTH (1801) her.

§ 308. KALIUMEISENTARTRAT. — TARTARUS FERRATUS.

Darstellung. Eisenhydroxyd in feuchtem Zustande mit einstein digerirt, löst sich zu einem unkrystallisirbaren Doppsalze, worin (Fe^2O^2) als zweiwerthige Gruppe anzunehn ist:



$$2\begin{pmatrix} CH.OH.COOH \\ | \\ CH.OH.COOK \end{pmatrix} \cdot Fe^2O^3$$

$$= OH^2 \cdot (CH.OH.COOK)^2 + \underbrace{(CH.OH.COO)^2 Fe^2O^2}_{\text{weinsaures Eisenkalium}}$$

Dasselbe entsteht auch wohl bei der Einwirkung von fein theiltem metallischem Eisen und Wasser auf Weinstein unter itwickelung übelriechenden Wasserstoffes.

Diese Methode ist die in der Pharmacie herkömmliche, dass man in der Praxis meist 5 Weinstein und 1 Eisen t Wasser zu einem dünnen Brei anrührt. Es bildet sich mählich in der Kälte, rascher in der Wärme Ferrotartrat $H^4O^6Fe + 2\,OH^2$, ein Salz, das selbst bis 100° über o Theilen Wasser zur Lösung bedarf und als weisses ystallpulver zu erhalten ist, wenn man Weinsäurelösung i Luftabschluss mit Eisenpulver digerirt. Bei der Darllung des officinellen Präparates verbindet sich dasselbe ne Zweifel zum Theil mit Kaliumtartrat zu einem wenig slichen Doppelsalze, welches gleichfalls krystallisirt, aber ch und nach tritt Oxydation zu dem leicht löslichen Ferrilze ein, dessen braungrüne Farbe sehr bald vorzuwalten bennt. Wird dasselbe erwärmt, so erfolgt wieder Reduction n Ferrisalz zu Ferrosalz auf Kosten der Weinsäure. Die igestion muss daher in sehr mässiger Wärme unter öfterem nrühren und bei Luftzutritt geschehen, bis die Wasserstoffitwickelung aufgehört hat und das Gemisch schmutzig dunkelün und zum grössten Theil in Wasser löslich geworden ist. enn es vorzugsweise zum äusseren Gebrauch bestimmt ist, wird die Masse ohne weiteres am besten portionsweise, in inner Schicht zur Verdunstung gebracht. Der grünlich schwarze ückstand lässt sich leicht zu Kugeln formen und vollends zur irten Masse austrocknen oder pulvern. Ein auch zum innerhen Gebrauche geeigneteres lösliches Tartrat erhält man

durch Digestion der eben erwähnten schwärzlich grünen Masse mit ungefähr 10 Th. Wasser. Die filtrirte Auflösung gibt in der bei Eisenacetat p. 846 erwähnten Art dunkelgrüne Schuppen. Der ungelöste Rückstand kann aus metallischem Eisen, dem schwarzen Oxyduloxyd, Calciumtartrat, basischem Eisentartrate, Ferrotartrat bestehen.

Eigenschaften der Auflösung. Diese enthält hauptsächlich die Doppeltartrate des Eisens und Kaliums und zwar sowohl in Form von Ferrisalzen als auch von Ferroverbindungen. Sie schmeckt nicht unangenehm, etwas süsslich und röthet Lakmuspapier nicht. Durch Alcohol wird der grösste Theil der Tartrate ausgefällt, auch in der anhaltend gekochten Flüssigkeit zeigt sich nach dem Erkalten ein gallertartiger Absatz, der in der Wärme wieder verschwindet. Schwefelwasserstoff gibt Schwefeleisen, welches sich langsam zu Boden senkt, aber das Filtrat enthält immer noch viel Eisen, doch ist die Fällung in der Wärme reichlicher. Durch Phosphorsäure wird der grösste Theil des Eisens als Phosphat ausgeschieden, aber durch wenig mehr Phosphorsäure wieder in Lösung gebracht. Natriumphosphat (§ 223) mischt sich klar mit der Eisenweinsteinlösung und trübt sich auch beim Kochen nicht, wohl aber nach kurzer Zeit, wenn die Auflösungen kalt zusammengegossen werden. Ammoniak, Aetzlauge, Sodalösung mischen sich klar mit dem Tartrat; in den beiden letzteren Fällen geht die grünlich braune Farbe der Flüssigkeit in braunroth über und beim Kochen fällt Eisenhydroxyd oder zum Theil ein dem schwarzen Oxyduloxyd entsprechendes schwarzbraunes Hydrat nieder. Verdünnt man die Auflösung des Kaliumeisentartrates angemessen, so sieht man darin auf Zusatz von gelbem oder rothem Blutlaugensalz keinen Niederschlag entstehen, der geringste Zusatz von Salzsäure jedoch genügt zur Bildung von Berlinerblau. Das Präparat enthält demnach sowohl das dem Oxydul als das dem Oxyd entsprechende Eisentartrat. Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) gibt die rothe Färbung ebenfalls erst nach Zusatz von Salzsäure; löst man Jodkalium im Tartrat, so wird auch erst nach dem Ansäuern Jod ausgeschieden.

Prüfung. Die zum innerlichen Gebrauch bestimmten, durch Eindunsten der filtrirten Auflösung gewonnenen Schuppen müssen mit dem fünffachen Gewichte Wasser wieder eine klare Lösung geben. Entfernt man daraus durch Kochen mit Natron das Eisen und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, so muss sehr bald Weinstein auskrystallisiren, aber auf Zusatz von Schwefelwasserstoff darf keine Veränderung eintreten. Durch die Natron-

lage soll kein Ammoniak entwickelt und die mit ein wenig Szsäure versetzte Auflösung des Präparates durch Schwefelwsserstoff nur weiss getrübt werden.

Der durch Eintrocknen der ganzen Mischung erhaltene Eenweinstein muss, mit 20 Th. warmen Wassers ausgezogen, nht erheblich mehr als 15 pC Rückstand lassen. Durch Abslämmen desselben ist zu erkennen, ob noch metallisches Esen beigemischt ist; in den meisten Fällen geht ein Uebersuss desselben während der Arbeit in schwarzes Oxyd F O, $Fe^2 O^3$ über, welches auch die dunkle Farbe des rohen Fiparates mit bedingt. Verdünnte Salzsäure muss den gesnmten Rückstand aufnehmen; diese Auflösung ist auch auf Klk zu prüfen.

Geschichte. Hierher gehörige Präparate stellte zuerst AN-GLUS SALA ungefähr um 1620 aus Weinstein, Eisenvitriol und Esenfeile dar; durch spätere Vorschriften wurden unter den Nmen Tartarus chalybeatus, Tartarus martiatus, Globuli martles u. s. f. verschiedene Formen dieses Doppeltartrates eingführt, besonders im vorigen Jahrhundert die sogenannten Sahlkugeln, Boules de Nancy. Die Thatsache, dass Eisensalze bi Gegenwart von Weinsäure durch Alkalien, auch durch ihre Crbonate und Succinate, nicht gefällt werden, bildete 1823 f H. ROSE den Ausgangspunct für die Beobachtung des gleicen Verhaltens anderer Metallsalze (vgl. auch bei Ferrihydroxyd §186).

§309. FERRICITRAT. — FERRUM CITRICUM OXYDATUM.

Darstellung. Frisch gefälltes, noch feuchtes Ferrihydroxyd wrd von Citronsäure leicht aufgelöst und kann bei vorsichtigem Indampfen in gelinder Wärme ein krystallinisches Salz von der uten angegebenen Zusammensetzung liefern. Doch wird dieses ir in geringerMenge erhalten, der Hauptsache nach entstehen norphe Verbindungen, welche in dünnster Schicht in sehr geider Wärme zu Lamellen ausgetrocknet, in warmem Wasser neder vollständig löslich sind.

2 Mol. Citronsäure (= 420) verlangen 1 Mol. Eisenhydroxyd, worin $Fe^2 O^3 = 160$; wenn 1400 Th. der officinellen Ferrisulfatlsung mit Ammoniak gefällt werden und der Niederschlag ausgwaschen wird, so erhält man 160 Th. Eisenoxyd in Form des Hydrates, welches sich mit 420 Th. Citronsäure leicht verbindet. Bi längerem Verweilen in flüssigem Zustande, besonders in der Wärme würde eine Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul auf

Kosten der Citronsäure einzutreten beginnen; man fügt daher das nicht ganz lufttrockene Hydroxyd der in gleich viel warmem Wasser gelösten Säure nach und nach bei und trocknet die Flüssigkeit in dünner Schicht ausgebreitet bei 50° bis 60° aus; fällt man die syrupdicke Auflösung mit Alcohol, so erhält man wasserfreies Citrat.

100 Th. Citronsäure geben 142 Th. des wasserhaltigen Präparates.

Zusammensetzung.	12 C	144		oder
	10 H	10		
	14 O	224	Säure	55,2
	2 Fe	112	$Fe^2 O^3$	26,7
	$6 OH^2$	108	Wasser	18,1
$(C^6 H^5 O^7)^2 Fe^2 + 6 OH^2$		598		100,0

Eigenschaften. Das Ferricitrat bildet braunrothe, amorphe Schuppen, welche sich mit gelber Farbe in warmem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, die jedoch den herben Geschmack anderer Eisensalze nicht darbietet. Häufig gibt das käufliche Präparat nur eine trübe Auflösung und hinterlässt einen ansehnlichen Rückstand; meistens erhält man aber auf Zusatz von wenig Citronsäure eine klare Lösung, noch leichter, wenn man auch nur eine höchst geringe Menge Ammoniak zusetzt, weil die Doppelsalze, welche beim Zusammentreffen der Citronsäure mit Ammoniak und Basen von der Formel des Eisenoxyds entstehen, in Wasser sehr leicht löslich sind. Aus der Auflösung des Ferricitrates wird durch Schwefelwasserstoff das Eisen nicht gefällt, durch Phosphorsäure hingegen phosphorsaures Eisen niedergeschlagen, welches sich in mehr Säure wieder auflöst. (Vergl. Ferripyrophosphat mit Ammoniumcitrat, § 321).

Prüfung. Schüttelt man das Ferricitrat mit kalter concentrirter Schwefelsäure, so muss diese auch nach einigen Stunden ungefärbt und die Mischung geruchlos bleiben. Streut man das Citrat auf kalte Sodalösung, so darf kein Aufbrausen, wohl aber nach einigen Stunden klare Lösung erfolgen. Kocht man das Salz mit Aetzkali, so wird das Eisen als Hydroxyd abgeschieden, wobei sich kein Ammoniak entwickeln soll. Das Filtrat mit Essigsäure übersättigt, würde nach kurzem Stehen Krystalle von Weinstein liefern, wenn das Präparat Weinsäure enthalten hatte. An Weingeist darf dasselbe nichts abgeben;

n die Citronsäure nachzuweisen, löst man das Salz unter Beiilfe von etwas Ammoniak in Wasser, schlägt das Eisen mit chwefelammonium nieder, dampft das Filtrat ein, nimmt es mit Vasser wieder auf und verwendet es zu den entsprechenden eactionen (§ 51). Chlorcalcium erzeugt darin z. B. einen in almiak löslichen Niederschlag. Endlich ist auch das Eisenxyd in der bei Eisenacetat § 307 angegebenen Art zu beimmen.

Geschichte. Dieses Präparat wurde 1841 zuerst von BÉRAL npfohlen.

§ 310. AMMONIAKALISCHES EISENCITRAT. — FERRUM CITRICUM AMMONIATUM.

Ammoniak wird von Eisencitrat unter Erhitzung aufgenomen, aber die hierbei entstehende leicht lösliche Verbindung t nicht in gut characterisirter Form darstellbar. Wenn man e Auflösung bei 60° bis 80° zur Syrupsconsistenz eindampft, ach dem Erkalten noch etwas Ammoniak zusetzt und die lüssigkeit in dünner Schicht ausgebreitet in gelinder Wärme ntrocknen lässt, so erhält man rothe Schuppen, die sich schon kaltem Wasser leicht auflösen. Da aus einer Lösung von erricitrat durch Ammoniak kein Hydroxyd gefällt wird, und e geringste Menge Ammoniak hinreicht, um das Ferricitrat Lösung zu bringen, so lässt sich das Präparat in verschieener Art erhalten. Entweder begnügt man sich, dem im vogen Abschnitte beschriebenen Citrat Ammoniak zuzusetzen, ler man wendet einen Ueberschuss von Citronsäure an, so ass reichlich Ammoniakcitrat entsteht. Bei vollkommener Sätgung bildet sich während des Abdampfens das zerfliessliche alz $C^6 H^6 O^7 (N H^4)^2$; wenn man die Citronsäure noch vorwaln lässt, vielmehr das beständigere saure Salz $C^6 H^7 O^7 (N H^4)$. s ist also von diesem Standpuncte aus zu empfehlen, die erricitratlösung in zwei gleiche Theile zu trennen und dieselben ieder zu vermischen, nachdem die eine Hälfte mit Ammoniak eutralisirt ist.

Wenn man nicht eigentlich auf die Bildung von Amoniumcitrat ausgeht, so bringt man das aus 13 Th. Ferrilfatläsung (§ 317) niedergeschlagene und ausgewaschene, och feuchte Eisenhydroxyd vermittelst 4 Th. Citronsäure in ösung und verfährt damit wie oben angegeben, indem man möglichst niedriger Temperatur eindampft.

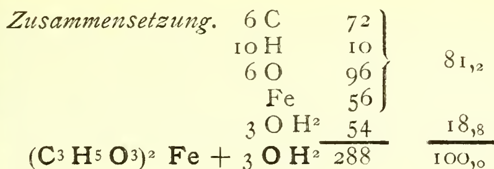
Das in der einen oder anderen Weise bereitete Citrat gibt eine nicht unangenehm, durchaus milde schmeckende Lösung, welche sich im wesentlichen so verhält, wie diejenige des reinen Eisencitrates und auch in ähnlicher Art geprüft wird. Um einem weiteren Ammoniakverluste vorzubeugen und das Salz trocken zu erhalten, muss es sorgfältig aufbewahrt werden.

Geschichte. MARTIUS empfahl 1843 dieses Präparat.

§ 311. EISENLACTAT. — FERRUM LACTICUM.

Darstellung. Man kocht 3 kg Rohrzucker mit 15 g Weinsäure und 10 Liter Wasser auf und fügt nach 2 Tagen 100 g faulenden Käses bei, den man mit 3 Litern Wasser zerreibt. Ferner mischt man 1500 g geschlemmte Kreide bei, welche man mit 4 Litern saurer Molken anrührt. Wenn das Gemenge bei 30° bis 35° stehen bleibt und häufig umgerührt wird, so erstarrt es nach einer Woche zu einem Brei von milchsaurem Calcium, den man mit möglichst wenig kaltem Wasser verdünnt, um die Hauptmenge der Mutterlauge coliren oder abpressen zu können. Hierauf wird das Calciumlactat mit 15 g Aetzkalk und 10 Liter Wasser 1 Stunde lang gekocht, durch Absetzen geklärt und zur Krystallisation eingedampft. Die nach einigen Tagen angeschossene krystallinische Masse befreit man durch Coliren, Pressen und Abwaschen mit etwas kaltem Wasser von der Mutterlauge und krystallisirt endlich das Calciumlactat aus dem doppelten Gewichte kochenden Wassers um. Es besitzt nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $(C^3 H^5 O^3)^2 Ca + 5 O H^2$; 1 Mol. desselben setzt sich mit 1 Mol. Eisenvitriol in Gyps und Ferrolactat um. 308 Th. des Calciumsalzes im vierfachen Gewichte kochenden Wassers gelöst werden mit 278 Th. oxydfreien Eisenvitriols im dreifachen Gewichte kalten Wassers gemischt und einige Blasen Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit geleitet, um die Bildung von Eisenoxyd zu hindern und etwas Milchsäure in Freiheit zu setzen, welche die Krystallisation begünstigt. Schwefeleisen und die Gypskrystalle werden rasch durch Filtration beseitigt und die Flüssigkeit in die Kälte gesetzt. Die nicht sehr harten, nach einigen Tagen angeschossenen Krystallkrusten werden herausgenommen, mit etwas Weingeist angerieben, gepresst, an der Luft unter 50° getrocknet und in verschlossenem Gefässe aufgehoben. Je rascher diese Arbeiten ausgeführt werden, desto heller und oxydfreier fällt das Salz aus. Die Abscheidung des noch übrigen Lactates lässt sich befördern, indem

an den Mutterlaugen Weingeist zusetzt; doch erhält man auf ese Art nicht eben ansehnlichere, stark gypshaltige Krystalle.



Zusammensetzung.	6 C	72	81,2
	10 H	10	
	6 O	96	
	Fe	56	
	3 OH^2	54	18,8
$(C^3 H^5 O^3)^2$ Fe + 3 OH^2		288	100,0

Eigenschaften. Das Ferrolactat bildet grünlich weisse rystallnadeln oder krystallinische Krusten, erstere besonders weingeisthaltiger Lösung. Es wird von 40 Th. Wasser bei ° nur sehr langsam, rascher von 12 Th. bei 100°, kaum von eingeist aufgenommen. Die Auflösung röthet Lakmus und hmeckt nicht eben unangenehm süsslich salzig; zuerst farbs, nimmt sie fast augenblicklich eine gelbe Farbe an, welche rch Mineralsäuren wieder aufgehoben wird. Setzt man die lbliche Lösung in geschlossenem Glase dem Sonnenlichte aus, wird sie rasch entfärbt, an der Luft aber sofort wieder lb. Die Entfärbung beruht wohl auf einer Reduction, doch thält die farblose Lösung immerhin noch Ferrisalz; sie wird rch Ferrocyankalium blau, und durch Kaliumsulfocyanat, doch st nach Zusatz von Salzsäure roth. Beim Kochen wird die uflösung des Eisenlactates braun, Ammoniak schlägt aus der sprünglichen Lösung grünliches Hydroxyd nieder; Alkohol wirkt nicht sofort Trübung. An der Luft stehend bräunt h die Auflösung und geht nach und nach ganz in Ferrisalz er, ohne einen Absatz zu bilden; erst nach sehr anhaltendem ochen fällt Eisenoxydhydrat nieder. Dampft man die Lösung lbst in gelindester Wärme ein, so erhält man einen zerfliesshen, in Wasser sehr viel leichter löslichen, gelbgrünen Rückand, worin sich beide Oxydationsstufen des Eisens und verderte Milchsäure vorfinden. Die kalt gesättigte, wässerige ösung des Eisenlactates gibt mit Schwefelwasserstoff einen ichlichen Niederschlag; das farblose, noch völlig mit dem ase gesättigte Filtrat lässt aufs neue Schwefeleisen fallen, sold man es erwärmt und wieder Schwefelwasserstoff einleitet. er selbst die jetzt abfiltrirte Flüssigkeit ist noch eisenhaltig; mpft man sie auf ein Viertel ein, so wird sie durch Schwewasserstoff wieder schwarz.

Das Ferrolactat färbt sich von 60° an grau, dann braun, dlich schwarz und liefert, im Wasserbade getrocknet, einen ch in Weingeist leicht löslichen, grösstentheils Ferrisalz ent-

haltenden Rückstand. Im Wasserstoffstrome gibt es ohne weitere Veränderung bei 100° das Krystallwasser ab.

Prüfung. Der dem Präparate selbst in reinster Form eigene, an gewisse Käsesorten erinnernde Geruch darf nicht sehr stark ausgeprägt sein, wie es bei weniger guter Beschaffenheit wohl der Fall ist. Die in der Kälte gesättigte Lösung des Ferrolactates soll grünlich gelb, nicht braun aussehen und durch Bleiessig kaum getrübt, durch gelbes Blutlaugensalz nur wenig gefärbt werden; nach dem Ansäuern mit Salzsäure darf dieselbe durch Schwefelwasserstoff höchstens eine äusserst schwache Opalescenz zeigen. Das durch Verbrennung erhaltene Eisenoxyd soll 27,8 pC betragen und an kochendes Wasser nichts abgeben.

Streut man Stückchen des Salzes auf kalte concentrirte Schwefelsäure und schüttelt sie damit, so darf keine Braunfärbung und keine Gasentwicklung, auch nach einem Tage keine Schwärzung eintreten. Zucker, Gummi und andere Kohlehydrate werden auch in der Kälte in einigen Stunden verkohlt. Um jedoch rascher, wenn auch nicht schärfer, auf Rohrzucker, Milchzucker, Gummi, Stärke und Dextrin zu prüfen, muss die gesättigte Auflösung des Eisenlactates einige Minuten mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht und dann mit Aetznatron neutralisirt werden. Das Filtrat mit alkalischem Kupfertartrat (p. 225) versetzt, darf kein Kupferoxydul fallen lassen.

Die Auflösung des Lactates ist auch auf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen; bei der oben angegebenen Darstellungsweise ist eine geringe Menge Gyps in dem Präparate zu erwarten. Die Beimischung desselben lässt sich nicht in der Art vermeiden, dass man milchsaures Baryum zur Umsetzung mit dem Eisenvitriol nimmt, weil jenes nicht krystallisirt. Wohl aber erreicht man jenen Zweck, wenn man Eisenchlorür statt des Vitriols zur Zersetzung des Calciumlactates wählt. Der Anwendung eines Präparates, welches höchst wenig Gyps enthielte, dürften kaum Bedenken entgegenstehen.

Geschichte. Nachdem seit ungefähr 1826 das Vorkommen der Milchsäure im Magensafte bekannt war, sprachen 1840 GÉLIS und CONTÉ die Vermuthung aus, dass beim Gebrauche von Eisenpräparaten im Magen Eisenlactat entstehe und empfahlen die directe Anwendung dieser Verbindung, welche sie vermittelst Milchsäure und Metall darstellten.

§ 312. EISENCHLORÜR. — FERRUM CHLORATUM.

Darstellung. Man bringt in einem Kolben 56 Th. (1 Atom) anken Eisendraht, den man vorher mit einem reinen Zeugppen abgerieben hat, mit 73 Th. (2 Mol.) Chlorwasserstoff sammen. Letztere Menge ist enthalten in 292 Th. reiner ılzsäure von $1_{,124}$ sp. G. Die Auflösung wird am besten im olben selbst mit überschüssigem Eisen so weit eingekocht, s einige Tropfen, die man heraus nimmt, beim Erkalten kryallisiren, worauf man etwas Schwefelwasserstoff in die Lösung eten lässt, um die Bildung von Ferrichlorid zu unterdrücken. on derselben werden kleine Mengen rasch in eine erwärmte chale filtrirt und jeweilen unter Umrühren ohne Verzug im asserbade eingedampft, bis die Masse breiartig wird. Kühlt an sie rasch ab, so besteht sie aus Krystallkrusten des wasrhaltigen Salzes; wenn man dieselben durch weiteres Rühren ıd Zerreiben auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne ingt, so bleibt entwässertes Chlorür zurück. Dieses letztere gnet sich besser zur Aufbewahrung, da es langsamer Saueroff und Wasser anzieht.

Zusammensetzung des wasserhaltigen Salzes.

Fe	56	$28_{,1}$
2 Cl	71	$35_{,7}$
4 O H²	72	$36_{,2}$
$FeCl^2 + 4 OH^2$	199	$100_{,2}$

Eigenschaften. Bei langsamer Krystallisation unter Luftıschluss schiessen aus der blass bläulichen Lösung ebenfalls :hwach bläuliche Krystalle an, aber die geringste Menge auerstoff hat eine hell grünliche Färbung der Lösung und der rystalle zur Folge. Das wasserhaltige Salz bildet grosse rystalle des monoklinischen Systems von $1_{,93}$ spec. Gew., elche sehr rasch Sauerstoff anziehen und zerfliessen. Sie sen sich bei 15° in $^3/_4$ ihres Gewichtes Wasser, auch in eingeist, nicht in Aether, und schmelzen bei Luftabschluss wärmt, leicht in ihrem Krystallwasser. Bei gestörter Krystalsation erhält man ein grünlich weisses krystallinisches Pulver.

Das entwässerte Salz ist weiss, aber durch eine beinahe ıvermeidliche Beimengung von Chlorid etwas grünlich. Bei uftzutritt stärker erhitzt, geht es rasch in Oxyd nnd Ferriılorid über; vollkommen reines Chlorür lässt sich erhalten, enn Chlorwasserstoff in trockenem Zustande bei Ausschluss ɪn Sauerstoff auf glühendes Eisen oder Wasserstoff auf wassereies Chlorid $Fe^2 Cl^6$ wirken.

Das Eisenchlorür schmeckt salzig, nicht herbe wie das Chlorid.

Das feste Salz ist so veränderlich, dass es sich nicht gut handhaben lässt; zur practischen Anwendung ist eine Auflösung geeigneter. Dieselbe nimmt zwar ebenfalls begierig Sauerstoff auf und trübt sich, ist aber leicht für den augenblicklichen Gebrauch herzustellen oder in kleineren gut geschlossenen Gläsern vorräthig zu halten. Wenn 520 Th. reiner Salzsäure von 1,124 sp. G. mit überschüssigem Eisen, z. B. 110 Th., statt der eigentlich genügenden 99,7, zusammengebracht werden und man die rasch filtrirte Auflösung mit Wasser bis zum Gewicht von 1000 Th. verdünnt, so enthält sie 226 Th. $Fe Cl^2$ oder 99,7 Th. Metall. Im ersten Augenblick sehr blass bläulich, nimmt diese Lösung durch Chlorid, das sich alsbald bildet, eine hellgrünliche Farbe an. Sie wird durch Alcohol nicht getrübt, von Schwefelwasserstoff nur in Folge der höchst geringen Menge Schwefel, welcher durch die unvermeidliche Spur von Ferrisalz zur Abscheidung gelangen kann. Der Luft dargeboten, nimmt die Chlorürlösung sehr bald gelbe Farbe an und lässt gelbbraune Flocken des Oxychlorides $Fe^2 Cl^6, 6 Fe^2 O^3 + 9 O H^2$ fallen, bis schliesslich nur noch etwas Chlorid in Lösung bleibt.

Tinctura ferri chlorati würde wohl zweckmässiger erhalten durch Verdünnung von 35 Th. der obigen wässerigen Lösung mit 65 Th. Weingeist (0,830 sp. G.), als durch Auflösung des festen Salzes im fünffachen Gewichte verdünnten Weingeistes; durch vorheriges Eindampfen wird nur die Oxydation begünstigt.

Prüfung. Dieselbe ist zunächst auf Ferrisalz zu richten, dessen völlige Abwesenheit in der Praxis nicht gefordert werden kann. Doch muss das Salz mit Wasser und Weingeist eine klare grünliche, nicht gelbe Lösung geben, in welcher allerdings Spuren von Ferrisalz nicht fehlen. Man kann nicht verlangen, dass dieselbe auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz ganz ungefärbt bleibe. Durch Schwefelwasserstoff darf, auch nach längerem Stehen in der Wärme, abgesehen etwa von einer höchst geringen Schwefelausscheidung, keine Fällung hervorgerufen werden; dampft man die Auflösung mit etwas Salpetersäure ein und fällt das Eisenhydroxyd mit Ammoniak, so soll das Filtrat keine Schwefelsäure enthalten und keinen Glührückstand liefern. Freie Säure verräth sich durch die sauren Dämpfe, welche bei kurzem Aufkochen der wässerigen Lösung entweichen. Endlich ist auch die Abwesenheit der übrigen durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle zu ermitteln.

Nachdem die Reinheit des festen und flüssigen Präparates i dieser Art festgestellt ist, kommt noch der Eisengehalt der ıflösung in Frage. Derselbe kann durch Trocknen, Glühen d Wägen des, wie eben angedeutet, erhaltenen Eisenoxydes sgeführt werden oder besser nach den Methoden der volutrischen Analyse, ergibt sich übrigens auch, die Reinheit s Präparates vorausgesetzt, aus dem specifischen Gewicht.

Geschichte. GLAUBER bemerkte 1648 die Zerfliesslichkeit s durch Auflösen von Eisen in Salzsäure entstandenen chloridltigen Eisenchlorürs, BOYLE fand 1690 diesen Rückstand ystallisirbar und in Weingeist löslich.

313. EISENCHLORID. — FERRUM SESQUICHLORATUM.

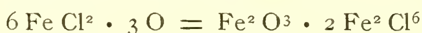
Darstellung. Durch Abdampfen der Auflösung (§ 314) hält man am leichtesten Krystalle des Salzes $Fe^2Cl^6 + 6\,OH^2$ grossen rothen Tafeln, welche mit $6\,OH^2$ zusammengebracht nter Wärmeentwickelung in das Salz mit $12\,OH^2$ übergehen. ieses entsteht auch allmählich, wenn jene Krystalle aus der uft Wasser anziehen und die gleiche Verbindung erhält man rner durch Auflösung von 3 Th. wasserfreiem Eisenchlorid 2 Th. Wasser. Diese Flüssigkeit besitzt bei 25° Syrupsonsistenz und zeigt $1{,}_{67}$ spec. Gew. Concentrirt man die hloridlösung bis zu diesem Puncte, so liefert sie, oft nicht hr rasch, das zweitgenannte Salz ebenfalls. Man dampft am esten kleinere Mengen unter Umrühren ein, um die Zersetzung es Chlorids möglichst zu beschränken.

Zusammensetzung.			
2 Fe	112	$20{,}_{70}$	$60{,}_{07}$
6 Cl	213	$39{,}_{37}$	
$12\,OH^2$	216		$39{,}_{93}$
$\mathbf{Fe^2Cl^6 + 12\,OH^2}$	541		$100{,}_{00}$

Eigenschaften. Dieses Salz tritt nur in Form ziemlich arter hellgelber Krystallwarzen auf, welche bei 36° zu einer lüssigkeit von tief braunrother Farbe schmelzen und an der uft bald, doch weniger rasch als das Salz mit $6\,OH^2$ zeriessen. Erhitzt man das geschmolzene Salz anhaltend, so veriert es Salzsäure und verwandelt sich in ein gelbes Gemenge on Oxyd und Chlorid. Das Eisenchlorid schmeckt sehr herbe alzig.

§ 314. EISENCHLORIDLÖSUNG. — LIQUOR FERRI SESQUICHLORATI.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken dient eine Auflösung, welche 15 pC Metall, also $43{,}_5$ pC Chlorid $Fe^2 Cl^6$ enthält; sie wird erhalten, wenn man $43{,}_5$ Th. des wasserfreien Chlorids mit $56{,}_5$ Th. Wasser zusammenbringt und das Entweichen des bei der beträchtlichen Wärmeentwickelung auftretenden Wasserdampfes verhindert, indem man die sogleich zu verschliessende Flasche abkühlt. Bei 24° zeigt diese Auflösung $1{,}_{445}$ sp. G.; beträchtlich höhere Angaben beziehen sich auf oxydhaltige Chloridlösung. Das wasserfreie Eisenchlorid lässt sich erhalten z. B. durch Abdampfen der Chlorürlösung und Trocknen des Rückstandes in einem von Wasser befreiten Luftstrome, in welchem schon bei sehr mässiger Glühhitze Krystalle des Chlorides sublimiren:



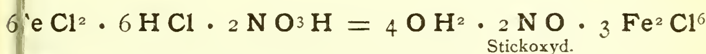
$$6\,Fe\,Cl^2 \cdot 3\,O = Fe^2 O^3 \cdot 2\,Fe^2 Cl^6$$

Abgesehen von dem allzu hohen Preise dieses Präparates ist es auch wegen seiner Zerfliesslichkeit zur Handhabung wenig geeignet und eine vollkommen reine, von Oxyd und Salzsäure ganz freie Auflösung, wie sie allerdings nur auf diesem Wege erlangt wird, ist für die Praxis nicht erforderlich. Es genügt zu diesem Zwecke, das Metall in Salzsäure aufzulösen und das Chlorür in die Ferriverbindung überzuführen; nur ausnahmsweise wird natürliches oder künstlich dargestelltes Eisenoxyd von hinlänglicher Reinheit zu Gebote stehen, das sich leicht genug in Salzsäure löst.

Das Chlorür kann einfach durch Chlorzufuhr in Chlorid verwandelt werden. Die Aufnahme des Chlors erfolgt jedoch z. B. bei Anwendung der § 312 erwähnten Eisenchlorürlösung nur langsam, noch langsamer bei grösserer Concentration, etwas rascher in der Wärme und ist jedenfalls keine förderliche Arbeit. Wird die Flüssigkeit eingedampft, um sie auf das richtige spec. Gew. oder zur Krystallisation zu bringen und das überschüssige Chlor zu verjagen, so verliert sie auch Chlorwasserstoff und die Auflösung wird oxydhaltig oder lässt sogar Oxychlorid fallen. Allerdings kann diese Concentration durch Umrühren und allmähliche Verarbeitung der Flüssigkeit in kleineren Mengen sehr befördert werden und ein durchaus brauchbares Präparat liefern. Immerhin wäre es zweckmässiger, die Concentration nicht bis zu dem specifischen Gewichte von $1{,}_{445}$ zu treiben, sondern z. B. bei $1{,}_{33}$ stehen zu bleiben, eine

s:he Flüssigkeit von $11{,}_2$ pC Metallgehalt (= $32{,}_6$ pC Ferri-
clorid) würde für alle Fälle genügen.

Viel leichter wird das Chlor aufgenommen, wenn man es in der Flüssigkeit selbst entwickelt. Gibt man zu Eisenchlorürlösung noch halb so viel Salzsäure, als zu ihrer Darstellung erforderlich war, erwärmt in einer sehr geräumigen Schale zum Kochen und tropft nach und nach Salpetersäure von $1{,}_{20}$ sp. G. zu, so wirkt letztere der Hauptsache nach in folgender Art:



$$6\,FeCl^2 \cdot 6\,HCl \cdot 2\,NO^3H = 4\,OH^2 \cdot \underset{\text{Stickoxyd.}}{2\,NO} \cdot 3\,Fe^2Cl^6$$

Die Reductionsproducte der Salpetersäure, vorwiegend Stickoxyd, werden zunächst in reichlicher Menge von Eisenchlorür festgehalten und erst entlassen, wenn dasselbe vollständig in Chlorid übergeht. Die plötzliche Entwickelung dieser „Nitrogase" (§ 521) veranlasst heftiges Aufschäumen der Flüssigkeit, welches die oben angedeuteten Vorsichtsmassregeln nöthig macht.

Die Durchführung der Oxydation verfolgt man, indem von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Lösung verdünnt und mit rothem Blutlaugensalz geprüft werden; so lange noch ein blauer Niederschlag von TURNBULL's Blau entsteht, fährt man mit dem Zusatze der Salpetersäure fort; auf 2 Theile der zugesetzten Salzsäure wird ungefähr 1 Theil Salpetersäure nöthig sein. Ist ein erheblicher Ueberschuss der Säure vermieden worden, so entweichen die letzten Spuren derselben beim Eindampfen leicht. Auch kann man den Zusatz von Salpetersäure einstellen, wenn das Chlorür beinahe ganz in Chlorid übergegangen ist und schliesslich die nöthige Ueberführung durch Chlor bewirken.

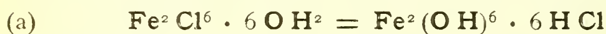
Eigenschaften der Eisenchloridlösung. Bei dem anfangs angegebenen Gehalte zeigt die Auflösung tief röthlichbraune, bei Siedhitze entschieden rothe Farbe; Schichten von 6 cm Dicke sind schon undurchsichtig, besonders in der Wärme.

Auf Papier erscheint die Flüssigkeit röthlichgelb, bei Verdünnung mit Wasser geht die Farbe mehr und mehr in gelb über. Wird die Verdünnung so weit getrieben, dass in 8000 Th. der Flüssigkeit nur noch 1 Th. Eisen vorhanden ist, so findet man sie erst bei Betrachtung einer Schicht von 1 dcm Dicke noch gelblich; sie schmeckt aber immer noch herbe. Wie anderen Ferriauflösungen kommt auch dieser die Eigenschaft zu, in der Wärme viel stärkere Farbe anzunehmen. Eisenchloridlösung, welche in 80 000 Th. 1 Th. Eisen enthält, ist ganz

farblos, wird aber nach kurzem Verweilen im Wasserbade deutlich und bleibend gelb. Verdünnt man concentrirte Eisenchloridlösung mit Alcohol, so erfolgt die Entfärbung gleich wie in wässeriger Lösung; setzt man aber der letztern Salzsäure, Salmiak, Chlornatrium oder auch Antimonchlorür zu, so tritt gleiche Abschwächung der gelben Farbe erst bei viel grössern Mengen des Verdünnungsmittels ein. Ohne Zweifel bilden sich hierbei Doppelverbindungen, denen viel stärkere Farbe zukommt.

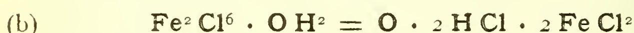
Mit Alcohol mischt sich die Eisenchloridlösung klar, Zusatz von Aether bewirkt ebensowenig Trübung. Der wässerigen Lösung wird durch Aether Eisenchlorid entzogen, weniger durch Chloroform.

Das Chlorid schmeckt sehr herbe, nicht eigentlich sauer, wenn es frei von Salzsäure ist; es röthet Lakmus. Dasselbe ist keineswegs eine sehr beständige Verbindung, sondern unter äusserst verschiedenen Umständen zum Zerfall geneigt, indem in der Auflösung Hydroxyd und Salzsäure entstehen oder auch Eisenchlorür, wenn oxydationsfähige Körper zugegen sind:



(a) $$Fe^2Cl^6 \cdot 6OH^2 = Fe^2(OH)^6 \cdot 6HCl$$

und



(b) $$Fe^2Cl^6 \cdot OH^2 = O \cdot 2HCl \cdot 2FeCl^2$$

Die Zersetzung (a) erfolgt schon beim Kochen der Eisenchloridauflösung in offener Schale bis zu einem gewissen Grade; wenn die Flüssigkeit in geschlossenem Rohre auf 170° erhitzt wird, so legt sich wasserfreies Eisenoxyd an das Glas, bis seine fernere Abscheidung durch die zugleich auftretende Salzsäure gehindert wird. Das nach (a) entstandene Eisenoxyd kann in Form eines basischen Chlorides (Oxychlorides) als Niederschlag erscheinen oder auch in Lösung verbleiben. In einfachster Weise lässt sich der Zerfall nach (a) darthun, indem man Chloridlösung mit ungefähr 800 Th. Wasser verdünnt, wodurch sie beinahe farblos wird. Nach wenigen Tagen oder spätestens in einigen Wochen trübt sich dieselbe, sowohl am Licht als im Dunkeln, in der Kälte sowohl, als bei Mitteltemperatur, und wird durch ausgeschiedenes Hydroxyd schwach gelbbraun opalisirend.

Letzteres bleibt, noch lange in der Flüssigkeit schwebend, in einem Zustande, der sich mit dem des dialysirten Hydroxydes p. 503 vergleichen lässt, senkt sich aber doch nach einigen Monaten. Dieses tritt hingegen nicht ein in einer bis beinahe zur Farblosigkeit verdünnten Auflösung, welche im Wasserbade braungelbe Farbe angenommen hat; letztere bleibt klar.

Auch die dunklere Färbung, welche die Eisenchloridlösun-g in der Wärme annehmen, hat ohne Zweifel ihren Grund in einem Zerfalle des Chlorids nach (a).

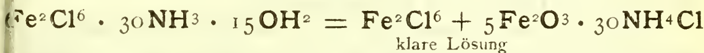
Bei Auflösungen, welche mehr als 4 pC. Chlorid enthalten, vermag die Salzsäure in der Kälte wieder das Eisenoxyd in Chlorid überzuführen, nur bei geringhaltigeren Lösungen bleiben die durch Erwärmung hervorgerufenen dunkleren Farbentöne auch in der Kälte erhalten.

Es ergibt sich hieraus, dass es eigentlich in der Praxis so gut wie unmöglich ist, eine „oxydfreie" Chloridlösung herzustellen, obwohl concentrirtere Lösungen beständiger sind, als verdünnte. Selbst wenn sublimirtes, wasserfreies Chlorid in nicht unverhältnissmässig grossen Mengen Wasser aufgelöst wird, ist die Erhitzung so gross, dass der Zerfall beginnen muss.

Die Reduction des Eisenchlorids nach Gleichung (b) erfolgt mit Leichtigkeit durch die Berührung der Flüssigkeit mit den allerverschiedensten anorganischen und organischen Substanzen. Sie wird bewirkt durch Eisen und die meisten andern Metalle, auch Silber, Gold, sowie Antimon und Arsen, durch Schwefelwasserstoff so gut, wie durch schwefelige Säure.

Quecksilber veranlasst bei längerem Stehen und Schütteln mit einem grossen Ueberschusse von Eisenchloridflüssigkeit die Abscheidung eines citrongelben krystallinischen Oxychlorides. Organische Körper wirken namentlich, wenn sie durch Licht und Wärme unterstützt werden; schon Papierschnitzel, welche man mit officineller Eisenchloridlösung digerirt, vermögen die Bildung von Chlorür herbeizuführen. Mit Eisenchloridlösung befeuchtetes Papier verliert im Lichte in wenigen Tagen die schön gelbe Farbe, wird bräunlich grau und nimmt, mit Ferridcyankalium betupft, blaue Farbe an.

Tropft man Ammoniak zu Eisenchloridlösung, so löst sich das anfangs ausgeschiedene Hydroxyd beim Umschütteln wieder auf und die Flüssigkeit nimmt eine tief rothe Farbe an. Kommen mehr als 5 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Fe^2Cl^6, so verhindert der hierbei entstehende Salmiak die Wiederauflösung noch weiterer Mengen Hydroxyd:



$$6Fe^2Cl^6 \cdot 30NH^3 \cdot 15OH^2 = \underbrace{Fe^2Cl^6 + 5Fe^2O^3}_{\text{klare Lösung}} \cdot 30NH^4Cl$$

Setzt man Chlornatrium oder Salmiak in gesättigter Lösung zu, so fällt aus der Flüssigkeit, welche in das Oxychlorid $Fe^2Cl^6 + 5Fe^2O^3$ verwandelt ist, letzteres, besonders bei Siedhitze, vollständig nieder und das Filtrat ist eisenfrei. Wie das Ammoniak, wirken auch Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Zinkhydroxyd und die betreffenden Carbonate.

Noch weit mehr Oxyd wird jedoch aufgenommen, wenn man frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit der Chloridlösung digerirt; es gelingt, 10 bis 20 Mol. $Fe^2 O^3$ mit 1 Mol. $Fe^2 Cl^6$ zu verbinden. Die erstere Auflösung liefert, in dünner Schicht bei gelinder Wärme eingetrocknet, schwarze, in Wasser klar lösliche Schuppen. Die Auflösungen dieser oxydreichen Chloride mischen sich ohne Trübung mit Weingeist, werden aber getrübt, wenn man noch Aether beifügt. Schüttelt man die Oxychloridlösung mit einem Ueberschusse von Ferrihydrat, so fällt alles Eisen heraus wie wenn man dem Oxychlorid gesättigte Lösungen der verschiedensten Salze zusetzt. Die niedergefallenen Oxychloride werden durch Wasser gelöst, verhalten sich aber dann zu Reagentien ähnlich wie das dialysirte Eisenhydroxyd p. 503.

Officinelle Eisenchloridlösung nimmt auch Chromhydroxyd, nicht aber frisch gefällte Thonerde auf; umgekehrt wird auch Eisenhydroxyd von Chromchlorid, nicht von Aluminiumchlorid gelöst. Mit Gummischleim (1 : 2) mischt sich die Chloridlösung nicht und Eiweiss wird durch dieselbe coagulirt.

Prüfung. Man fällt 4 bis 5 g der Lösung, angemessen verdünnt, durch überschüssiges Ammoniak, wäscht das Hydroxyd aus, trocknet und glüht es. Bei 15 pC. Metallgehalt müssen aus 5 g Flüssigkeit $1{,}_{07}$ g $Fe^2 O^3$ erhalten werden. Rascher auszuführende Methoden zur Bestimmung des Eisengehaltes gibt die volumetrische Analyse an die Hand. Das ammoniakalische Filtrat hinterlässt beim Eintrocknen im Wasserbade Salmiak, dessen Gewicht bei Anwendung von 5 g des Liquor nicht viel von $2{,}_{15}$ g abweichen wird. Dass jedoch diese Gewichtsbestimmung nicht auf Genauigkeit Anspruch machen kann, folgt aus den Eigenschaften des Salmiaks § 209. In gelinder Glühhitze muss derselbe verdampfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. — Ist übrigens die Abwesenheit anderer Metalle, sowie auch des Arsens und der Schwefelsäure nachgewiesen, so ist ersichtlich, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts allein schon genügenden Aufschluss über den richtigen Gehalt des Präparates gibt.

Es kann sich immerhin noch um das Vorkommen von Eisenchlorür, von Salpetersäure und überschüssiger Salzsäure und von Eisenoxyd handeln. *Eisenchlorür* erkennt man in der hundertfach verdünnten Flüssigkeit vermittelst Ferridcyankalium und Kaliumpermanganatlösung; diese letztere (1 in 10000) zu dem Eisenchlorid getröpfelt, darf nicht entfärbt werden. Auch Stickoxyd und salpetrige Säure würden das Permanganat entfärben. Auf *Salpetersäure* kann man nicht ohne weiteres mit Indigo-

ti:tur prüfen, da das Eisenchlorid beim Kochen schon selbst d Indigoblau zerstört; man muss zuvor das Eisen vermittelst A moniak fällen und das concentrirte Filtrat mit Schwefelsäure a:esäuert, vermittelst Indigo, Eisenvitriol oder Brucin (§ 144) a Salpetersäure prüfen. Ueberschüssige *Salzsäure* kann in B:racht der Zersetzbarkeit des Eisenchlorids, nicht etwa durch A destilliren, nachgewiesen werden. Doch gibt ein richtig bes affener Liquor bei einmaligem kurzem Aufkochen nicht so v l Salzsäure aus, dass der Dampf befeuchtetes Lakmuspapier e schieden röthet. Es kann sich nicht darum handeln, in dies n Präparate Spuren von freier Salzsäure aufzusuchen; ungeb hrliche Mengen derselben würden aber ausserdem noch zu e nitteln sein durch den Gewichtsüberschuss des von 4 bis 5 g L quor nach Fällung mit Ammoniak zu erlangenden Salmiaks. F rner löst die Salzsäure in der Kälte mit Leichtigkeit frisch g fällte Thonerde auf, aber die säurefreie Eisenchloridlösung ist o ne Wirkung. Letztere gibt, auf Krystalle von Natriumthios fat (§ 220) gegossen, die bei Gelegenheit dieses Salzes er- ö terte Färbung, entwickelt aber keine schwefelige Säure. Der G :ruch der letztern tritt aber sofort auf, wenn das Präparat f :ie Salzsäure enthält.

Kleinere Mengen von *Eisenoxyd* wären in dem Präparate ermitteln, indem man den Chlorgehalt mit dem Metallgehalte :rgleicht. Für die practische Verwendbarkeit kommt jedoch ıs Oxyd höchstens dann in Betracht, wenn es in erheblicher enge vorhanden ist. Dann kann eine solche Chloridlösung :h schon beim Aufkochen trüben, sei es in concentrirtem, sei in 100fach verdünntem Zustande; jedenfalls würde dieses folgen, wenn der officinelle Liquor mit gleichviel gesättigter ochsalzlösung gekocht wird, während oxydfreies Chlorid unter len diesen Umständen, d. h. bei kurzem Sieden klar bleibt. ine Chloridlösung vermag mit Leichtigkeit frisch gefälltes isenhydroxyd aufzunehmen, wenn sie kein Oxyd enthält; je ehr desselben vorhanden ist, desto geringer wird die lösende raft des Chlorids dem Oxyd gegenüber. Endlich ist auch oxyd- :iches Chlorid nicht mit absolutem Alcohol mischbar.

Die Chloridlösung, welche durch Ammoniaksalz oxydhaltig emacht worden wäre, ist ferner an ihrem Ammoniakgehalte ı erkennen. — Zu chirurgischen Zwecken wird übrigens bis- eilen geradezu oxydhaltiges Eisenchlorid vorgezogen.

Geschichte. Die bei Eisenchlorür erwähnten Beobachtun- en GLAUBER's sind zum Theil auf Eisenchlorid zu beziehen; ıas er und die spätern Chemiker *Oleum martis per deliquium*

nannten, war wohl der Hauptsache nach das an der Luft zerflossene Chlorid. Obwohl schon seit dem vorigen Jahrhundert gelegentlich gebraucht, erlangte die Eisenchloridlösung erst seit 1853 durch PRAVAZ höhere medicinische Bedeutung, hauptsächlich wegen der ihr, wie andern Ferrilösungen, zukommenden Fähigkeit, Eiweiss und Blutfibrin zur Coagulation zu bringen.

Aetherhaltige Chloreisentinctur. — Tinctura ferri chlorati aetherea.

Eine Mischung von 2 Th. Eisenchloridlösung, 7 Th. Aether und 21 Th. Weingeist ($0{,}830$ sp. G.) verliert im Sonnenschein, besonders im Sommer, bald ihre gelbe Farbe, indem das Chlorid durch den Alcohol und Aether in Chlorür übergeführt wird. Diese nunmehr beinahe farblose Flüssigkeit nimmt bei Luftzutritt, wie bei Eisenchlorür § 312 erwähnt, gelbe Farbe an indem sich Oxychlorid bildet, welches in so geringer Menge gelöst bleiben kann oder nur eine geringe Trübung veranlasst. Wird das obige gelbe Gemisch in geschlossener Röhre auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt nicht Entfärbung, sondern sogleich Abscheidung von Oxychlorid ein.

Derartige Präparate gelangten zu hohem Ansehen, als ein mit alchemistischen Bestrebungen beschäftigter Russe BESTUSCHEFF 1725 zuerst darin Mittel gegen Nervenleiden erblickte. Er bereitete das Eisenchlorid durch Einwirkung von Schwefelkies auf Quecksilberchlorid und löste es in Branntwein. Der französische Officier LAMOTTE wusste sich die geheimnissvolle Vorschrift zu verschaffen, so dass die „Goldtropfen" auch unter seinem Namen Ruf erlangten. KLAPROTH gab 1782 die zweckmässigere Darstellung des Eisenchlorids an.

§ 315. JODEISEN. — FERRUM JODATUM.

Darstellung. Jod und Eisen vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung, wenn man sie gepulvert erwärmt oder mit Wasser befeuchtet. Die Erhitzung geht so weit, dass Jod unverbunden verdampft, selbst wenn es nur im Verhältnisse der Formel $Fe\,J^2$ genommen wurde. Die Eigenschaften des wasserfreien Jodürs sind ebensowenig festgestellt, wie diejenigen des muthmasslichen Jodids. Letzteres scheint wohl zu entstehen, wenn Eisenhydroxyd in Jodwasserstoffsäure gelöst wird, vielleicht auch, wenn Jod unter Wasser mit Eisen zusammentrifft. Die braune Flüssigkeit nimmt bald grünliche Farbe an und liefert bei angemessener Concentration Krystalle von Jodür

F $J^2 + 5\,O\,H^2$, welches sich in festem Zustande eben so rasch o dirt, wie in Auflösung; letztere verliert beim Eindampfen J und hinterlässt schliesslich mit Jodeisen gemengtes Oxyd. D stellung und Aufbewahrung des Jodeisens bieten daher noch g ssere Schwierigkeiten dar, als es bei Eisenchlorür der Fall ist; m n umgeht letztere einigermassen, indem man das Jodür sogleich m glichst von der Luft abschliesst. Zur Umhüllung desselben e net sich sehr wohl die Kapselform, auch schon Zucker allein, w bei noch in Betracht kommt, dass Ferrisalze, wie bei Ge- l enheit des Chlorids p. 863 erwähnt, durch organische Stoffe l ht wieder reducirt werden. Bringt man z. B. Jod und ge- p vertes Eisen oder feinen Draht in den entsprechenden Ge- w htsverhältnissen, 56 und 2 . 127 = 254, zusammen und mäs- s t die Einwirkung durch eine genügende Menge Wasser, so l st sich das Jodür entweder mit Zucker, am besten Milch- z cker, zur Trockne abdampfen oder mit Rohrzucker in Syrup- f m verwenden. In letzterem Falle wird die Oxydation des F rosalzes noch weiter verhindert, indem man eine Spirale v n reinem Eisendraht in den Syrup senkt und denselben am L hte aufbewahrt, da die Reduction der Ferrisalze durch directe B euchtung befördert, also die Oxydation des Jodürs minde- s ns aufgehalten wird.

Bei der Darstellung dieser Präparate wendet man einen r chlichen Ueberschuss von Eisen an, um seine Berührungs- p ncte mit dem Jod zu vermehren, man bringt z. B. 3 Th. E sen mit 10 Th. Wasser und 8 Th. Jod zusammen, filtrirt d Lösung, nachdem sie durch höchst gelinde Erwärmung g ünlich geworden, zu 40 Th. gepulvertem Milchzucker und d mpft unter stetem Rühren zur vollständigen Trockne ab. 8 Th. Jod geben 9,76 Th. $Fe\,J^2$, welche nunmehr in 49,76 Th. d s Gemenges enthalten sind, so dass dieses Präparat, *Ferrum j latum saccharatum*, ungefähr $^1/_5$ seines Gewichtes an Jod- e en darstellt. Vollkommen trocken in gut schliessenden Glä- s n aufbewahrt, hält es sich jahrelang.

In derselben Art erhält man mit 4 Jod, 30 Wasser und Eisen, 4,88 Th. $Fe\,J^2$, dessen Auflösung, sogleich mit 60 Th. Z cker zu 100 Th. Syrup verarbeitet, ein ziemlich haltbares M dicament mit ungefähr 5 pC Jodeisen abgibt. Immerhin nimmt es a mählich die gelbliche Färbung an, welche auf Ferrisalz deu- t und lässt endlich braune Flocken von Hydroxyd fallen; es d rf daher nicht auf längere Zeit vorräthig bleiben.

§ 316. FERROSULFAT, EISENVITRIOL. — FERRUM SULFU-RICUM OXYDULATUM.

Bildung. Schwefeleisen, in der Natur sehr weit ver-breitet und oft massenhaft vorkommend (vgl. bei Schwefelsäur p. 513 und Alaun § 305), ist in manchen Varietäten sehr zu Verwitterung geneigt und liefert bei Einwirkung von Luft un Wasser Eisenvitriol oder auch Ferrisulfat $(SO^4)^3 Fe^2$, welche letztere durch Erwärmen mit Wasser und metallischem Eise in Ferrosulfat übergeführt werden kann. Die Industrie gewinn bei manchen Arbeiten unreine Schwefelsäure wie auch Eise oder Eisenoxyd als Abfall, den man häufig zur Darstellung vo Vitriol verwerthet, indem grosse Mengen des letztern in rohe Zustande benutzt werden.

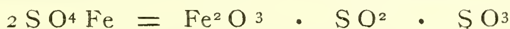
Darstellung. Der rohe Vitriol ist nicht rein, namentlic nicht frei von Ferrisalz, weshalb man das Ferrosulfat zu pha maceutischen Zwecken eigens darstellt. Man übergiesst 2 Th. re nen Draht oder Drahtstiften mit 3 Th. reiner concentrirter Schw felsäure, welche zuvor mit 8 Th. Wasser verdünnt worden, un filtrirt die Lösung, sobald die Wasserstoffentwickelung nachg lassen hat, in 4 Th. Weingeist von 0,830 sp. G., den man kreisender Bewegung erhält. Das niedergefallene Krystallme gibt man ohne Verzug auf ein Filtrum, befördert durch Klopf das Ablaufen des Weingeistes, presst den Vitriol und breit ihn auf Löschpapier aus, das man erneuert, bis es sich nic mehr feucht zeigt. Das trockene Salz wird nach kurzem Ve weilen an der Sonne oder in einem Raume von höchstens 3 in kleinere trockene Gläser untergebracht. Am besten erreic man das Trocknen des Krystallmehles durch „Ausschleuderr vermittelst der Centrifugalmaschine.

Zusammensetzung.	SO^4	96	34,5
	Fe	56	20,2
	$7OH^2$	126	45,3
	$SO^4 Fe + 7 OH^2$	278	100,0

Man erhält auch dann dieses Salz, wenn man die Auflösur in absoluten Alcohol oder Eisessig fallen lässt. Vermittel concentrirter Schwefelsäure können krystallinische Sulfate m 2, 3, 4 und 5 Mol. OH^2 dargestellt werden.

Eigenschaften. Dieses zu pharmaceutischen Zwecken alle verwendbare Ferrosulfat stellt ein grünlich weisses Krysta

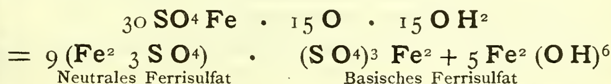
pulver dar. Aus der concentrirten wässerigen Auflösung kann man grosse monoklinische Krystalle von blass bläulich grüner Farbe und 1,88 sp. G. erhalten, deren Härte etwas geringer ist als die des Gypses. Als mineralogische Seltenheit sind auch schon rhombische Krystalle (Tauriscit) beobachtet worden. Der rohe Eisenvitriol bedeckt sich, besonders wenn er feucht ist, sehr bald unter Sauerstoffaufnahme mit einer harten Kruste von bräunlich gelbem basischem Ferrisulfat, welche sich bei dem richtig dargestellten und sorgfältig aufbewahrten pharmaceutischen Eisenvitriol nicht einstellt. Von 33° ab bis 90° verliert der Vitriol 6 Mol. Wasser, das letzte erst bei 280°; in der Glühhitze zerfällt das entwässerte Salz wie folgt:



$$2\,SO^4Fe = Fe^2O^3 \cdot SO^2 \cdot SO^3$$

Bei noch weiter gesteigerter Hitze trennt sich das Schwefeltrioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid) in Dioxyd (Schwefligsäure-Anhydrid) und Sauerstoff. Beim Erwärmen im geschlossenen Rohr entlässt das Ferrosulfat Krystallwasser, ohne sich zu verflüssigen; es scheidet sich weisses wasserfreies Ferrosulfat sowie basisches gelbes Ferrisulfat ab.

Der Eisenvitriol gibt mit 1,3 Th. Wasser bei 17°, mit 0,3 Th. bei 100° grünlich blau gefärbte Lösungen von herbem, zuletzt fast süsslichem, unangenehmem Geschmacke, wesentlich verschieden von dem der Ferrisalze. Mit frisch ausgekochtem, in geschlossener Flasche erkaltetem Wasser übergossen, vermag das Ferrosulfat kaum saure Reaction zu äussern, röthet aber an der Luft stehend sehr bald das Lakmuspapier stark, indem unter Aufnahme von Sauerstoff sauer reagirendes Ferrisalz, namentlich das oben genannte basische Sulfat entsteht. Die Auflösung geht dadurch, besonders in der Wärme, mehr und mehr in grün, dann in gelb über, und das basische Ferrisulfat scheidet sich bald als amorpher gelbbrauner Absatz aus, während neutrales Ferrisulfat in Auflösung bleibt und beim Eindampfen einen nicht leicht krystallisirenden, dunkel rothbraunen Syrup von stark saurer Reaction liefert.



$$30\,SO^4Fe \cdot 15\,O \cdot 15\,OH^2$$
$$= 9\,(Fe^2\;3\,SO^4) \cdot (SO^4)^3\,Fe^2 + 5\,Fe^2\,(OH)^6$$

Neutrales Ferrisulfat — Basisches Ferrisulfat

Diese Zersetzung erstreckt sich erst nach sehr oft wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen auf die ganze Menge oder doch den grössten Theil des Vitriols. Kaliumchlorat, welches man der Vitriollösung beimischt, beschleunigt schon in der Kälte die Abscheidung des basischen Sulfates sehr, wie

denn überhaupt das Ferrosulfat als kräftiges Reductionsmittel wirkt.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Eisenvitriollösung kein Schwefeleisen gefällt; dieses tritt aber augenblicklich ein, sobald man ein Körnchen Baryumcarbonat damit schüttelt oder eine Spur eines neutralen Alkali-Acetates zugibt. Gerbsäure, welche man in frisch aufgekochtem und wieder abgekühltem Wasser auflöst, bewirkt in einer mit gleicher Sorgfalt hergestellten Vitriollösung zunächst keine Veränderung. Nach wenigen Minuten jedoch beginnt die Mischung sich in Folge von Sauerstoff-Aufnahme schön violett zu färben, was unter dem Einflusse von Baryumcarbonat, Kreide oder Natriumacetat sofort erfolgt.

Löst man 1 Mol. (278 Th.) Eisenvitriol in möglichst wenig kaltem Wasser und mischt 1 Mol. (132 Th. in 170 Th. warmem Wasser) Ammoniumsulfat bei, so scheiden sich während des Umrührens in der Kälte kleine bläuliche Krystalle des „*Eisendoppelsalzes*" $SO^4Fe + SO^4 2NH^4 + 6OH^2$ ab, welche blaues Lakmuspapier noch weniger verändern und weniger zur Oxydation geneigt sind, als der Vitriol. Dieses *Ferroammoniumsulfat* findet deshalb statt des Eisenvitriols in der volumetrischen Analyse Anwendung. Seines Ammoniumgehaltes wegen erleidet es durch Chlor Zersetzung, kann daher z. B. bei der Prüfung des Chlorkalkes und Chlorwassers (§ 1 und § 260) das einfache Eisensulfat nicht ersetzen.

Prüfung. Die mit frisch ausgekochtem Wasser dargestellte Auflösung des reinen Eisenvitriols darf Lakmus im ersten Augenblicke nur sehr schwach röthen und durch Schwefelwasserstoffwasser auch bei längerem Stehen im geschlossenen Glase nicht verändert werden. Durchfeuchtet man das Salz mit wenig verdünnter Salpetersäure (sp. G. $1,_{08}$), dampft zur Trockne ein, zieht mit heissem Wasser aus und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, so muss die farblose, von dem rein rothbraunen Eisenhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Eindampfen Ammoniaksulfat zurücklassen, welches sich in der Glühhitze ohne Rückstand verflüchtigt.

Sehr förderliche und genaue Mittel zur Bestimmung des Eisengehaltes gibt die volumetrische Analyse an die Hand (vgl. Kaliumpermanganat).

An den zu äusserlicher Verwendung bestimmten rohen Vitriol können die obigen Anforderungen nicht gestellt werden. Er ist besonders auf Kupfer, Thonerde, Magnesia, Zink, Arsen zu prüfen.

ntwässerter Eisenvitriol. — Ferrum sulfuricum siccatum.

In der Receptur ist aus den bei Natriumsulfat angedeuteten ünden bisweilen ein wasserärmerer Eisenvitriol erforderlich. sonders das klein krystallisirte Präparat gibt über Schwefel- ıre sehr leicht $6\,OH^2$ ab, und eben so viel, wenn es im asserbade erwärmt wird. Da der mit vollem Wassergehalte ystallisirte Vitriol sich nicht eigentlich zu verflüssigen ver- ıg, so bietet die Behandlung desselben im Wasserbade, wenn ın mit einer nur etwas niedrigeren Temperatur beginnt und ırührt, keine Schwierigkeit, und die Arbeit kann alsbald bei ller Wasserbadwärme zu Ende geführt werden. Der trockene triol nimmt zwar selbst in der Wärme weniger leicht Sauer- ›ff auf, als seine Auflösung; um jedoch die Berührung mit r Luft abzukürzen, ist es immerhin besser, die Entwässerung r so weit zu treiben, dass ungefähr 34 pC Wasser abdunsten d nicht bis zur vollständigen Umwandlung in $SO^4\,Fe + OH^2$, ıs einem Verluste von 38,8 pC entspräche.

Das so erhaltene Sulfat ist amorph, beinahe rein weiss, n 2,84 sp. G. Wenn es nicht in gut schliessenden Gläsern fgehoben wird, so zieht es wieder den vollen Wassergehalt . Am schönsten fällt das Präparat aus, wenn das durch 'eingeist gefällte Krystallpulver über concentrirte Schwefel- ure gestellt wird.

Geschichte. Der Eisenvitriol wurde von den Römern zur ereitung einer zu verschiedenen Zwecken, unter anderen auch s Lederschwärze dienenden Brühe, des Atramentum sutorium, rwendet. Die arabischen Chemiker, sowie ALBERTUS MAGNUS, ınnten diesen Vitriol ebenfalls, und BASILIUS VALENTINUS ellte Schwefeleisen und daraus Vitriol dar. AGRICOLA er- .nnte die Bildung desselben aus Schwefelkies. Dass kupfer- ltiger Eisenvitriol vermittelst Eisen gereinigt werden kann, ır zu Ende des XVII. Jahrhunderts wohl bekannt, sogar hon früher von BASILIUS VALENTINUS beobachtet worden ehe Geschichte des Kupfervitriols). Dem Eisenvitriol wurde legentlich auch der Name Cuperose beigelegt, worunter ur- rünglich Kupfervitriol und Grünspan verstanden waren.

§ 317. FERRISULFATLÖSUNG. — LIQUOR FERRI SULFURICI OXYDATI.

Darstellung. Der Eisenvitriol geht durch Aufnahme von Sauerstoff und Schwefelsäure in neutrales Ferrisulfat über:



$$2\,SO^4Fe \cdot SO^4H^2 \cdot O = OH^2 \cdot (SO^4)^3Fe^2$$

Den Sauerstoff führt man demselben am besten in Form von Salpetersäure zu, welche durch den Vitriol leicht zersetzt wird: $2\,NO^3H = OH^2 \cdot 2\,NO \cdot 3\,O$

Der ganze Vorgang wird demgemäss durch folgende Gleichung zusammengefasst: $6\,SO^4Fe \cdot 3\,SO^4H^2 \cdot 2\,NO^3H = 4\,OH^2 \cdot 2\,NO \cdot 3\,(Fe^2\,3\,SO^4)$

6 Mol. Eisenvitriol, unter Berücksichtigung des Krystallwassers $= 6 \cdot 278 = 1668$, 3 Mol. Schwefelsäure $= 3 . 98 = 294$ und 2 Mol. Salpetersäure $= 2 \cdot 63 = 126 \cdot$ — 294 Th. Schwefelsäure sind enthalten in etwas weniger als 300 Th. officineller Säure, 126 Th. Salpetersäure in 420 Th. Säure von $1,_{185}$ sp. G. Man bedarf also in runden Zahlen 278 Eisenvitriol, 50 Schwefelsäure und 70 Salpetersäure. Der Vitriol wird in gleich viel warmem Wasser gelöst, die Schwefelsäure dazu gegeben und die Salpetersäure allmählich tropfenweise zugesetzt, indem man die Mischung in einer sehr geräumigen Schale heiss erhält und jedesmal die unter heftigem Aufwallen vor sich gehende Entwickelung des Stickoxydgases abwartet, bevor man wieder Salpetersäure beifügt. Anfangs wird dasselbe mit dunkelbrauner Farbe von dem noch nicht zersetzten Ferrosalze zurückgehalten. Ist dieses nicht mehr der Fall, so verdünnt man eine Probe der Flüssigkeit mit der zwanzigfachen Menge Wasser und fügt einige Tropfen rothes Blutlaugensalz bei. Ist noch Ferrosalz vorhanden, so vollendet man die Oxydation durch weiteren angemessenen Zusatz von Salpetersäure. Ein Ueberschuss derselben muss auf das sorgfältigste vermieden werden, da er durch Abdampfen nicht zu beseitigen ist, selbst wenn man das Sulfat zur Trockne eindampft. Hierauf wird die eingedampfte Flüssigkeit auf 700 Th. oder genauer so weit verdünnt, dass ihr sp. G. $1,_{319}$ bei 15° beträgt; sie enthält dann in Procenten $28,_5$ Sulfat $(SO^4)^3Fe^2$, entsprechend $11,_4$ Oxyd Fe^2O^3, oder 8 Metall.

Eigenschaften. Die Färbung dieser Auflösung ist bei wei-m geringer als die der Chloridlösung mit gleichem Metall-ehalte, in der Kälte in dünner Schicht grünlich gelb; einige entimeter starke Flüssigkeitssäulen, besonders von oben be-achtet, erscheinen röthlich. Erwärmt man die Sulfatlösung m Kochen, so nähert sich ihre Farbe völlig, auch in Betreff er Intensität, derjenigen der *kalten* Chloridlösung von glei-her Concentration; wird diese letztere erhitzt, so unterscheidet e sich durch die nunmehr eintretende rothe Farbe sehr auf-llend. Enthält die Sulfatlösung in 200 Th. nur noch 1 Th. isen, so gehört schon eine ungefähr 1 Decimeter mächtige chicht dazu, um die gelbliche Färbung noch gewahr zu wer-en; doch ist dieses selbst bei viel grösserer Verdünnung noch öglich. Wenn die Flüssigkeit in 100,000 Th. 1 Th. Metall nthält, so entzieht sich die Färbung der Beobachtung; lässt an sie jedoch bei 100° einige Minuten verweilen, so wird sie eutlich gelb und lässt nach einigen Stunden fast alles Eisen ls Hydroxyd fallen. In der That zeigt sich das Ferrisulfat och mehr zur Zersetzung geneigt als das Chlorid; mässig oncentrirte Auflösungen geben beim Kochen Niederschläge on basischen Sulfaten, namentlich wenn man sie nach und ach mit Alkalien versetzt, die Wiederauflösung des gefällten ydroxydes abwartet und dann erst erhitzt. Die Farbe der xydhaltigen Ferrisulfatlösung ist eben so dunkelroth wie die er entsprechenden Oxychloridlösung; Chlorid und Sulfat ver-alten sich überhaupt in ihren Auflösungen in den meisten Be-ehungen gleich. Gummi und Eiweiss sind mit denselben so enig mischbar, dass besonders Ferrisulfat diese beiden Körper ogar aus verdünnten Lösungen niederschlägt; hierauf beruht rösstentheils die medicinische Anwendung der genannten Eisen-räparate.

Auf dem Wasserbade lassen sich geringere Mengen der ulfatlösung wohl zur Trockne eindampfen, aber die amorphe raungelbliche Salzmasse lässt sich nicht gut aufheben, sondern t im höchsten Grade geneigt, zu einem bräunlichen Syrup zu erfliessen. Bei längerer Aufbewahrung desselben über Schwefel-iure scheiden sich daraus blau grünliche Krystalle eines was-erhaltigen Salzes ab, vermuthlich dem bei Copiapò in der hilenischen Provinz Atacama in kleinen Mengen vorkommen-en hexagonal krystallisirten *Coquimbit* $(SO^4)^3 Fe^2 + 9 OH^2$ ntsprechend. Wasserfreies Pulver des Ferrisulfates erhält man uch durch Vermischung seiner gesättigten Auflösung mit oncentrirter Schwefelsäure; durch Eintragen des entwässerten isenvitriols in kochende concentrirte Schwefelsäure werden rhom-ische Schuppen und Octaëder des wasserfreien Sulfates gebildet.

Prüfung. (Vgl. auch Prüfung der Eisenchloridlösung § 314). Die Auflösung muss sich auch nach der Concentration im Wasserbade klar mit Weingeist von 0,830 sp. G. mischen und darf sich bei kurzem Aufkochen nicht trüben, wie es der Fall wäre, wenn sie oxydhaltig wäre; die eigenthümliche Farbe der Sulfatlösung geht übrigens schon bei geringen Oxydmengen in roth über. Umgekehrt wird die Farbe der Ferrisulfatlösung durch Säuren sehr abgeschwächt, so dass schon das Aussehen des Präparates einen Schluss in dieser Richtung gestattet; eine Schicht desselben, welche bei 5 cm Dicke im durchfallenden Lichte nicht deutlich grünlich gelb erscheint, wird aller Wahrscheinlichkeit nach freie Säure enthalten. Richtig beschaffene Auflösung muss durch wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auffallend blasser werden. Eine genauere Prüfung auf überschüssige Schwefelsäure ist durch quantitative Analyse zu erreichen.

Ferrosalz lässt sich durch Kaliumpermanganat nachweisen, dessen Farbe durch angemessen verdünnte Ferrisulfatlösung nicht verändert wird. Die hier ebenfalls in Frage kommenden Oxydationsstufen des Stickstoffes lassen sich erkennen, indem man die Flüssigkeit mit etwas Eisen schwach erwärmt und einen mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen, am besten in ein Trichterchen eingeschoben, darüber hält. Durch Untersalpetersäure oder Salpetersäure wird sogleich Jod abgeschieden und Jodstärke gebildet. Das Ferrisulfat wird hierbei theils in Ferrosulfat, theils in basisches Ferrisalz übergeführt, welches letztere sich in gelben Flocken ausscheidet; gleichzeitig entwickelt sich auch Wasserstoff. Etwas ansehnlichere Mengen Salpetersäure geben sich schon beim Aufkochen am Geruch oder durch die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure zu erkennen. Die letzten Spuren von Salpetersäure können durch Zusatz von etwas Eisenvitriol beseitigt werden, wodurch aber eine entsprechende Menge basischen Sulfates in dem Präparate entsteht, welches allerdings kaum jemals zu beanstanden sein wird.

Schliesslich ist die Ferrisulfatlösung auch auf Chlor zu prüfen.

Geschichte. Eine Ferrisulfatlösung von 1,454 sp. G., erhalten durch Behandlung der Vitriollösung mit Salpetersäure und einer zur Bildung neutralen Ferrisulfates nicht ganz hinlänglichen Menge Schwefelsäure, ist 1857 von MONSEL als Haemostaticum und Adstringens eingeführt worden. Sie enthält basisches, ungefähr der Formel $(SO^4)^5 Fe^3 H + Fe (O H)^3$ entsprechendes Salz.

§318. EISENAMMONIUMALAUN. — FERRUM SULFURICUM OXYDATUM AMMONIATUM.

Darstellung. Man mischt 33 Th. Ammoniumsulfat, gelöst 100 Th. heissen Wassers, mit 350 Th. officineller Ferri-ılfatlösung, enthaltend 100 Th. Sulfat, und stellt zur Krystal-ation in die Kälte. Die Krystalle werden durch leichtes Ab-ritzen von Mutterlauge befreit, bei 20° bis 30° getrocknet d vor Verwitterung geschützt.

Zusammensetzung.	$SO^4(NH^4)^2$	132	13,7
	$(SO^4)^3Fe^2$	400	41,5
	$24\,OH^2$	432	44,8
$O^4)^3 Fe^2 + SO^4\, 2NH^4 + 24\,OH^2$		964	100,0

Eigenschaften. Wie andere Alaune bildet auch der vor-egende leicht grosse, häufig durch die Würfelflächen abge-umpfte Octaëder. Lässt man die Krystalle aus stark ange-ıuerter Auflösung anschiessen, so sind sie vollkommen klar ıd von schöner Amethystfarbe, welche nicht mehr bemerklich t, wenn kleinere Krystalle in einer Lösung entstehen, die eine überschüssige Säure enthält. In dieser Flüssigkeit ist errisulfat anzunehmen, durch dessen gelbgrünliche Farbe die methystfarbe des Alauns aufgehoben wird oder sich doch nur ı grösseren Krystallen bemerklich macht. In Betreff des spec. ew. kommt der Eisenalaun mit dem gewöhnlichen Alaun über-n, löst sich aber schon im dreifachen Gewichte Wasser von 5° auf. Die anfangs braungelbe, dann röthliche Farbe der uflösung deutet auf den Zerfall dieses Alauns, und in der hat scheidet sich basisches Ferrisulfat ab, sobald man z. B. oo Th. kaltes Wasser zur Auflösung nimmt. Weit rascher ird der Eisenalaun zersetzt, wenn man seine Lösung in 60 Th. Vasser oder mehr aufkocht oder auch nur die Krystalle elbst in geschlossenem Rohre auf das Wasserbad legt. Ob-chon sie hierbei unlösliches gelbbraunes basisches Salz liefern, o vertragen sie aus concentrirter Auflösung, besonders nach usatz von etwas Schwefelsäure, das Umkrystallisiren sehr wohl, as bei dem Kaliumeisenalaun nicht der Fall ist. Die Auf-ösungen der Eisenalaune werden durch Schwefelsäure und alpetersäure beinahe entfärbt; tropft man zu der concentrirten einen Auflösung des Eisenalauns vorsichtig ätzendes Alkali, o löst sich das anfangs ausgeschiedene Ferrihydroxyd mit other Farbe wieder auf.

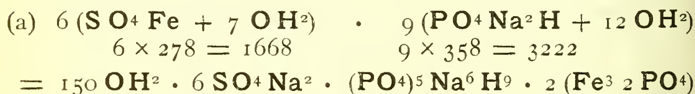
Der Geschmack der Eisenalaunlösung ist sehr herbe, ähn-ich dem des Aluminiumalauns.

Prüfung. Die Aluminiumalaune können dem Eisenalaun sehr leicht beigemischt werden; aus letzterem wird mit Natriumhydroxyd das Eisen gefällt und das Filtrat mit Salmiak auf Thonerde geprüft. Der Eisenalaun des Kaliums ist schwer, der entsprechende Natriumalaun gar nicht darstellbar, daher keiner der beiden im Eisenammoniumalaun zu erwarten; immerhin ist mit Rücksicht auf den gewöhnlichen Alaun auch auf Kalium zu prüfen.

§ 819. EISENPHOSPHAT. — FERRUM PHOSPHORICUM.

Vorkommen. Der monoklinisch krystallisirende *Vivianit* $(PO^4)^2 Fe^3 + 8 OH^2$, ursprünglich vermuthlich farblos, findet sich als nicht eben seltenes Mineral von blauer oder schwärzlichgrüner Farbe. Erdige Formen desselben sind oft wenig oder gar nicht gefärbt, gehen aber nach und nach in „Blaueisenerde“ über.

Bildung. Natriumphosphat fällt aus Ferrosalzen das Phosphat $(PO^4)^2 Fe^3 + OH^2$ als anfangs weisse Flocken, welche in Folge oberflächlicher Oxydation sehr bald bläuliche oder grünliche Farbe annehmen. Je nach den Gewichtsverhältnissen, in welchen die beiden Salze zusammentreffen, ist der Vorgang verschieden:



(a) $$6\,(SO^4 Fe + 7\,OH^2) \cdot 9\,(PO^4 Na^2 H + 12\,OH^2)$$
$$6 \times 278 = 1668 \qquad 9 \times 358 = 3222$$
$$= 150\,OH^2 \cdot 6\,SO^4 Na^2 \cdot (PO^4)^5 Na^6 H^9 \cdot 2\,(Fe^3\,2\,PO^4)$$

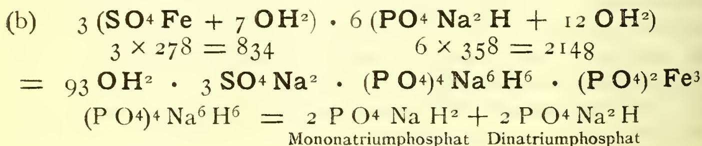
Alles Eisen wird niedergeschlagen und das Filtrat ist sauer; der Ausdruck $(PO^4)^5 Na^6 H^9$ ist zu zerlegen in



$$2\,PO^4 Na^2 H + 2\,PO^4 Na H^2$$

und freie Phosphorsäure $PO^4 H^3$. Wird das Filtrat zur Trockne verdampft und mit absolutem Alcohol ausgezogen, so lässt sich nach Zusatz von Wasser und Verjagung des Alcohols Phosphorsäure nachweisen.

Erfolgt die Umsetzung zwischen 1 Mol. Eisenvitriol und 2 Mol. Phosphat, so ist das eisenfreie Filtrat neutral, oder doch nur schwach sauer:



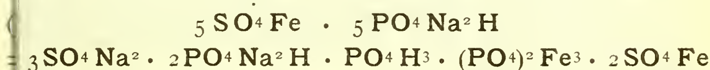
(b) $$3\,(SO^4 Fe + 7\,OH^2) \cdot 6\,(PO^4 Na^2 H + 12\,OH^2)$$
$$3 \times 278 = 834 \qquad 6 \times 358 = 2148$$
$$= 93\,OH^2 \cdot 3\,SO^4 Na^2 \cdot (PO^4)^4 Na^6 H^6 \cdot (PO^4)^2 Fe^3$$
$$(PO^4)^4 Na^6 H^6 = \underset{\text{Mononatriumphosphat}}{2\,PO^4 Na H^2} + \underset{\text{Dinatriumphosphat}}{2\,PO^4 Na^2 H}$$

Die saure Reaction des Mononatriumphosphates wird aufge-ben durch die alkalische Beschaffenheit des andern Phosphats. Wählt man die Gewichtsverhältnisse so, dass mehr Eisen-riol genommen wird, als der Gleichung (a) entspricht, so eiben sowohl Ferrosulfat und Phosphorsäure, als auch Na-umphosphat im Filtrat. Nimmt man mehr als die in (b) an-deutete Menge Natriumphosphat, so enthält das nunmehr kalische Filtrat einen Ueberschuss desselben. Die Umsetzung n 1 Mol. Eisenvitriol mit nur 1 Mol. Natriumphosphat, ein n manchen Vorschriften angenommenes Verhältniss, z. B. Th. Vitriol auf 9 Phosphat, erfolgt *nicht* in nachstehen-r Art:



$$SO^4 Fe \cdot PO^4 Na^2 H = SO^4 Na^2 \cdot PO^4 Fe H$$

Das Eisen wird nicht vollständig ausgefällt, das Filtrat ist cht neutral, sondern stark sauer und enthält noch Phosphat. e Ausfällung des Eisens wird durch frei gewordene Phosphor-ure verhindert, vielleicht in nachstehender Weise:



$$5\,SO^4 Fe \cdot 5\,PO^4 Na^2 H$$
$$= 3\,SO^4 Na^2 \cdot 2\,PO^4 Na^2 H \cdot PO^4 H^3 \cdot (PO^4)^2 Fe^3 \cdot 2\,SO^4 Fe$$

Während durch Fällung aus Ferrosalzen das neutrale osphat $(PO^4)^2 Fe^3$ erhalten wird, bildet die freie Phosphor-ure mit metallischem Eisen das Salz $PO^4 Fe H + OH^2$, wel-es aus der Auflösung durch Zusatz von Alcohol als weisser orpher Niederschlag zu gewinnen ist. Erhitzt man aber die r äusserst schwach grünlich gefärbte Auflösung das sauren lzes $PO^4 Fe H$ zum Kochen, so scheidet sich das Hydrat des utralen Phosphates in Form eines dicken, anfangs farblosen hleimes ab, welcher alsbald blaugraue Farbe annimmt:



$$3\,PO^4 Fe H = (PO^4)^2 Fe^3 \cdot PO^4 H^3$$

Darstellung. I. Am einfachsten würde es sein, das saure lz zu bereiten. Man digerirt zu diesem Zwecke reinen Eisen-aht bei 50° bis 60° mit officineller Phosphorsäure (§ 197), lche mit gleich viel Wasser verdünnt war, bis zum Nach-sen der Gasentwickelung, und lässt die filtrirte Auflösung in gleiches Volum Weingeist von $0{,}830$ sp. G. fallen. Nachdem Niederschlag sich gesenkt hat, giesst man den Weingeist und rührt das Phosphat mit Wasser an, welches man gleich-ls abgiesst, worauf man den Niederschlag auf das Filtrum ngt und mit Wasser wäscht, bis das Filtrat nicht mehr sauer hmeckt. Bei ungefähr 80° getrocknet, bildet das Präparat

ein bläulich weisses, sehr schwach tintenartig schmecken amorphes Pulver. Lässt man das gefällte Phosphat, ohne auszuwaschen, längere Zeit mit Wasser befeuchtet liegen, verwandelt es sich zum grossen Theil in kurze, schwach ge liche harte Säulen von Ferriphosphat.

II. Da jedoch das neutrale Ferrophosphat, nicht das eb erwähnte saure, gebräuchlich ist, so wird ersteres dargest durch Kochen der Auflösung, welche die verdünnte Phosph säure, wie eben erwärmt, mit Eisen liefert. Hierbei muss grosse Neigung zum Aufstossen, welche dieselbe zeigt, du Rühren unschädlich gemacht werden. Den Absatz sammelt m wäscht ihn aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer schmeckt u trocknet ihn bei 80°. Die freigewordene Phosphorsäure ka nochmals mit Eisen digerirt werden, und zuletzt kocht man sauren Mutterlaugen, in welchen sich nach und nach sehr Ferrisalz anhäuft, mit Natron, um die Säure in Form v Phosphat wieder zu gewinnen. Um das auf diese We gewonnene Ferrophosphat ganz vollständig von saurem Ph phat zu befreien, ist anhaltendes Waschen erforderlich. Rasc wird dieses erreicht, wenn das Phosphat durch Umsetzung d gestellt wird wie folgt:

III. Der Gleichung (a) entsprechend filtrirt man 17 Eisenvitriol, gelöst in 90 Th. Wasser, zu 33 Th. Natriumph phat, gelöst in 160 Th. Wasser, sammelt und wäscht den Nied schlag, wobei seine weisse Farbe in graublau übergeht. Na dem das Filtrat frei von Sulfat geworden ist, presst man Salz und trocknet es in gelinder Wärme.

Zusammensetzung. Das nach I erhaltene, anfangs wei Phosphat, der Formel $PO^4FeH + OH^2$ entsprechend, ist das Calciumphosphat (§ 262) als saures Salz zu betracht Nach II erhält man das neutrale Phosphat $(PO^4)^2Fe^3 +$ O getränkt mit der Auflösung des sauren Salzes; nach III gewi man leicht reines neutrales Salz. Alle diese Präparate o diren sich bald, wenn auch weniger rasch als z.B. das Fer sulfat.

Eigenschaften. Nach I gewonnen ist das Ferrophosp schön bläulich grau, nach II und III pflegt es noch mehr färbt zu sein, und nach III oft grünlich blau auszufallen. Die Farbenübergang von rein weiss zu blau oder grün, welcher Oxydation zurückgeführt werden muss, ist insofern auffalle als die Ferriphosphate weder blau, noch grün oder grau, s dern gelb aussehen. Das Präparat verdankt also wohl se

Erbe einem Phosphate, das einem zwischen Oxydul und Oxyd liegenden Eisensalze entspricht, welches jedoch nicht näher bekannt ist. Man erhält ein solches z. B. auch nicht, wenn man das schwarze Oxyd $Fe^3 O^4$ in Salzsäure löst und mit Natriumphosphat fällt oder selbst das in Salzsäure gelöste Ferrophosphat mit Ammoniak übersättigt. Im letzteren Falle geht der Niederschlag rasch in braun über. Ganz anders verhält sich Phosphorsäure, in welcher ein wenig Ferrophosphat gelöst ist; nach Zusatz von Ammoniak fällt weissliches Phosphat nieder, welches graublau, aber nicht braun wird. Niemals zeigt das künstliche Phosphat so schön blaue Farbe wie der Vivianit; sie erinnert bisweilen an das durch Alkalien aus Ferrosalzen gefällte grüne Eisenoxydulhydrat, das aber sehr rasch in braunes Hydroxyd übergeht. Mit je grösserem Ueberschusse von Natriumphosphat man in der Kälte Ferrophosphat fällt, desto deutlicher grün fällt es aus; um die Farbe zu beurtheilen, muss man das Präparat mit Wasser schütteln, da es in trockenem Zustande nur matt erscheint. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht das bläuliche nach II und III bereitete Salz, weit weniger das nach I erhaltene, bald in grün über.

Das Phosphat I ist, sofern es noch $PO^4 Fe H$ enthält, in Wasser etwas löslich; damit geschütteltes Wasser reagirt sauer, was bei dem neutralen Phosphat nicht der Fall ist; das erstere schmeckt kaum wahrnehmbar den andern Ferrosalzen ähnlich, das mit Natriumphosphat erhaltene ist geschmacklos.

Am Platindraht schmelzen beide Phosphate zu undurchsichtigem braunem Glase von ziemlicher Härte.

Prüfung. An kochendes Wasser darf das Ferrophosphat keine Salze der Schwefelsäure oder Salzsäure abgeben, mit officineller Phosphorsäure muss es eine farblose klare Lösung geben, während die Auflösung in Salzsäure wegen des nie fehlenden Ferrisalzes gelb ist. Lakmuspapier darf durch Wasser, welches man mit dem Präparate schüttelt, nicht blau, im Falle des Präparates III auch nicht roth gefärbt werden. Unter dem Microscop zeigen sich diese Phosphate nur amorph. Die Lösung in Phosphorsäure darf durch Schwefelwasserstoff höchstens etwas opalisirend werden und soll keine Schwefelsäure enthalten.

Geschichte. Eisenphosphate kamen schon zu Anfang des Jahrhunderts in Anwendung, das Ferrophosphat III namentlich fand 1835 in der Hamburger Pharmacopöe neben Ferriphosphat Aufnahme.

gummiähnliche, eckige Klümpchen zerfällt. Bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet, lösen sie sich in 20 Th. Wasser von 15° sehr langsam zu einer geschmacklosen, neutralen oder nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit von grünlicher, in der Wärme deutlich hervortretender Farbe; aber in höherer Temperatur getrocknetes Präparat löst sich selbst in einer Auflösung von Natriumpyrophosphat nicht oder nur noch sehr langsam und spärlich. Erhitzt man das lufttrockene Ferrinatrium-Pyrophosphat über der einfachen Gaslampe in einer Platinschale, so bläht es sich ruhig auf, gibt Wasser ab, nimmt gelbrothe Farbe an und sintert zuletzt zu einer nach dem Erkalten weissen krystallinischen Masse zusammen, die sich in Wasser nicht mehr löst. Schmilzt man dieselbe vor dem Gebläse, bis sie ganz dünnflüssig wird, so erhält man nach dem Erkalten ein braunviolettes Glas von Eisenpyrophosphat, bedeckt mit weissen Krystallen von Natriumpyrophosphat. Wenn auch das Verhalten in mässiger Glühhitze dafür spricht, dass das Präparat als eine Verbindung zu betrachten sei, so zerfällt sie doch in höherer Temperatur. Eisenpyrophosphat allein schmilzt weit leichter und liefert beim Glühen in der einfachen Gasflamme eine nach dem Erkalten leberbraune amorphe Masse, welche im Gebläse geschmolzen rothgelbe, in der Kälte violette Farbe annimmt. Entwässertes Ferripyrophosphat, nach den in (b) und (c) ausgedrückten Verhältnissen mit Natriumpyrophosphat zusammengeschmolzen, liefert ebenfalls nicht gut krystallisirte Massen.

Die Auflösung des lufttrockenen Ferrinatrium-Pyrophosphates, wie auch schon die nach Gleichung (c) gemischte Flüssigkeit, verhält sich in mehrfacher Hinsicht abweichend von andern Ferrisalzen, z. B. vom Eisenchlorid oder Sulfat. Setzt man der Auflösung jenes Präparates alkalische Carbonate oder ätzendes Ammoniak zu, so färbt es sich, namentlich in der Wärme, röthlich, aber ohne Trübung, doch bleibt die Färbung aus, wenn man Monocarbonate (§ 227) nimmt. Ferrocyankalium erzeugt erst dann einen Niederschlag, wenn man Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt und Kaliumsulfocyanat ruft ebenfalls erst in angesäuerter Lösung des Präparates die rothe Farbe hervor. Die so höchst auffallende Reaction des Natriumthiosulfates bei Zusatz von Ferrisalzen (p. 604) bleibt hingegen auch nach dem Ansäuern aus, wenn jenes Natriumsalz mit der Ferrinatrium-Pyrophosphatlösung gemischt wird. Durch die Hydroxyde des Kaliums, Natriums, Baryums und Calciums wird Eisenhydroxyd gefällt. Manche sehr reichlich lösliche Salze veranlassen sogleich oder bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, die Ausfällung von Eisenpyrophosphat,

z. B. Chlornatrium, Jodkalium, Chlorammonium, Natrium-
osulfat, nicht aber die Alkalisulfate, Acetate und Sublimat.
Ausfällung erfolgt auch auf Zusatz von Chloralhydrat und
ncentrirten Säuren, Phosphorsäure und Oxalsäure ausgenom-
n; beim Erwärmen löst sich der Niederschlag erst, wenn
l Säure zugegeben wird, gar nicht jedoch, wenn Essigsäure
er Weinsäure genommen werden. Digerirt man die Auflösung
s Ferrinatrium-Pyrophosphates mit gepulvertem Zink und
sen, so tritt keine Reduction zu Ferrosalz ein. Mit Gerb-
ure gibt die Auflösung des Präparates einen schön violetten
ederschlag wie Ferrichloridauflösung, welcher man ausser
rbsäure auch Natriumacetat beigefügt hatte. Schwefelam-
nium färbt die Lösung erst grün, Schwefelwasserstoff braun,
nn wird durch beide Reagentien Schwefeleisen gefällt.

Die nach (b) und (c) gefällten Auflösungen sind vollkom-
n haltbar, trüben sich auch erst nach sehr lange andauern-
m Kochen. Sie empfehlen sich daher sehr zur Anwendung,
fern ihr Gehalt an Chlornatrium nicht im Wege steht.

Prüfung. Das feste Präparat muss mit 20 Th. Wasser
n 15 bis 25°, wenn auch sehr langsam, eine klare, neutrale
er schwach alkalische Lösung geben, welche durch 20 Th.
eingeist von $0{,}830$ sp. G. stark gefällt wird. Der Gewichts-
rlust, welchen das Doppel-Pyrophosphat bei mässiger Glüh-
ze erleidet, soll jedenfalls unter 20 pC bleiben. Aus dem
ickstande, den man in kochender Salzsäure löst, kann das
sen auf volumetrischem Wege bestimmt werden. Chlor-
trium darf nur in sehr geringer Menge, Sulfate gar nicht vor-
nden sein.

Geschichte. PERSOZ entdeckte 1847, dass das Ferropyro-
osphat sich in Natriumpyrophosphat auflöst; FLEITMANN und
ENNEBERG stellten 1848 das Doppelsalz durch Fällung mit Al-
hol dar, LERAS führte 1849 die Auflöung in die Praxis ein.
ILLER zeigte 1857, dass die Alkalisalze der Citronsäure in
hem Grade lösend auf sonst unlösliche Orthophosphate wirken,
OBIQUET verwerthete 1858 diese Eigenschaft des Ammonium-
trates mit Bezug auf das Ferrinatrium-Pyrophosphat.

321. FERRIPYROPHOSPHAT MIT AMMONIUMCITRAT. — ERRUM PYROPHOSPHORICUM CUM AMMONIO CITRICO.

Bildung. Die Auflösung der Citrate der Alkalimetalle und
sonders diejenigen des Ammoniums besitzen in hohem Grade

die Eigenschaft, Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, welche von Wasser nicht gelöst werden, klar aufzunehmen. In einer Auflösung des Ferrinatrium-Pyrophosphates z. B. wird dasselbe durch Citronsäure langsam in der Kälte, rasch in der Wärme niedergeschlagen, aber eine sehr geringe, zur Neutralisation nicht genügende Menge Ammoniak reicht hin, um eine klare, grünlichgelbe Lösung zu liefern. Durch Abdampfen derartiger Flüssigkeiten kann man amorphe, in Wasser wieder lösliche Schuppen erhalten.

Geht man von dem in § 320 nach (a) entstehenden Pyrophosphat aus, so läge es nahe, dasselbe z. B. mit 4 Mol. neutralem Ammoniumcitrat $C^6 H^8 O^7 (N H^3)^3$ zusammenzubringen, also 29 Th. krystallisirtes Natriumpyrophosphat mit 32 Th. officineller Eisenchloridlösung oder der entsprechenden Menge (60 Th.) Ferrisulfatlösung (§ 317) zu fällen, dem ausgewaschenen Niederschlage 18 Th. Citronsäure zuzugeben und die Auflösung durch Sättigung mit Ammoniak zu bewirken. Aber man erhält auch so nicht eine etwa durch Krystallform bestimmt als chemische Verbindung characterisirte Substanz, sondern höchstens in der langsam verdunstenden Mischung anschiessende Krystalldrusen, vermuthlich von Ammoniumcitrat. Die betreffenden Präparate sind als Gemenge zu betrachten und daher nach den gegebenen Vorschriften zu bereiten. Dieselben pflegen das Eisenpyrophosphat beträchtlich vorwalten zu lassen.

Darstellung. Letzteres gilt für die aus dem französischen Codex in die deutsche Pharmacopöe übergegangenen Verhältnisse, wonach 84 Th. Natriumpyrophosphat, gelöst in 800 Th. (weniger gut nur 500) warmen Wassers durch 84 Th. Eisenchloridflüssigkeit in 250 Th. Wasser gefällt werden. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird, nachdem derselbe sich abgelagert, weggegossen und durch mehrmals zu erneuerndes Wasser ersetzt, worauf man den Absatz abfiltrirt. Das Auswaschen kann nicht viel weiter getrieben werden, da das Phosphat nicht unlöslich ist. Es wird noch feucht mit 26 Th. Citronsäure in 50 Wasser zusammengebracht und das Gemisch mit Ammoniak gesättigt. Würden die Verhältnisse von 1 Mol. $(P^2 O^7)^3 Fe^4$ und 4 Mol. Ammoniumcitrat $C^6 H^8 O^7 (N H^3)^3$ zu Grunde gelegt, so müsste die doppelte Menge Citronensäure genommen werden.

Eigenschaften. Die nach dem Eindampfen erhaltenen durchsichtigen, grünlich gelben Schuppen geben mit wenig warmem Wasser eine bräunliche, neutrale oder schwach saure Flüssigkeit von geringem, fast süsslichem Geschmacke, welche sich

a Reagentien in Betreff ihres Eisengehaltes dem Ferrinatrium-Frophosphat gleich zeigt. Sie wird nicht durch die dort (§ 320) ewähnten Salze gefällt, wohl aber dnrch Weingeist und Säuren. Je nach dem Verfahren beim Trocknen und der Aufbewahrung wechselt der Wassergehalt des eigentlich wasserfeien Präparates. Dem Lichte ausgesetzt wird es infolge der Bildung von etwas Ferrosalz oberflächlich missfarbig; die vernnte mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Auflösung wird nn durch Ferridcyankalium gefällt.

Prüfung. Im allgemeinen wie die des vorigen Präparates. ie Abwesenheit von Ferrosalz geht daraus hervor, dass die t Salzsäure versetzte Auflösung durch Ferridcyankalium cht gefällt wird. Schlägt man daraus das Eisen durch Schwefelamonium nieder und verwandelt das Schwefeleisen in Hydroxyd, sollen beim Glühen 20 bis 24 pC Ferrioxyd erhalten wern. Ein sehr geringer Gehalt an Chlornatrium ist kaum zu anstanden, versucht man dasslbe bei der Darstellung aus m Ferripyrophosphat vollständig wegzuwaschen, so geht auch tzteres in trüber Lösung durch das Filter. Doch ist käufhes Präparat oft ganz chlorfrei.

Geschichte. Siehe § 320.

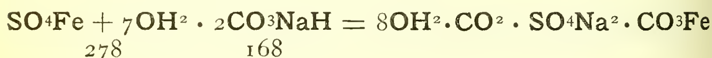
§ 322. EISENCARBONAT. — FERRUM CARBONICUM.

Vorkommen. Der Eisenspat oder Spateisenstein $CO^3 Fe$ ndet sich häufig in grossen Rhomboëdern von durchschnittlich 3 sp. G., welche seltener vollkommen rein, sondern gewöhnch durch grössere oder geringere Mengen der demselben rystallsysteme angehörigen Carbonate des Mangans, Magneums und Calciums verunreinigt sind. Grössere krystallinische ler nierenförmige Massen von Eisencarbonat geben die vorglichsten Eisenerze ab. Das natürliche Eisencarbonat ist eist grau, bräunlich, selbst schwarz oder infolge der Oxydaon gelbroth, doch im Innern oft rein weiss. Durch atmosärische Einflüsse entstehen aus dem Ferrocarbonat allmählich aune oder rothbraune Hydroxyde, nur höchst ausnahmsweise ird auch erdiges weisses Oxydulhydrat $CO^3 Fe + OH^2$ geoffen. In kohlensäurereichem Wasser ist das Ferrocarbonat cht unerheblich löslich und findet sich in dieser Form in manen Mineralquellen, deren Gehalt immerhin nicht 1 Th. in 00 erreicht.

Im auffallenden Gegensatze zu dem Eisenspate ist das unter gewöhnlichen Umständen künstlich darzustellende Carbonat nur sehr wenig beständig.

Darstellung. Aus der Auflösung von Ferrosalzen fallen auf Zusatz von alkalischen Carbonaten weisse Flocken von wasserhaltigem Ferrocarbonat nieder, welche sofort grünlich missfarbig, dann gelbbraun werden, indem sie Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Sammelt man den Niederschlag noch so rasch und lässt ihn an der Luft freiwillig trocknen, so ist er doch immer nur ein Gemenge von Ferrihydroxyd und Ferrocarbonat.

Bei Ausschluss des Sauerstoffes dargestelltes Ferrocarbonat verglimmt an der Luft förmlich zu Oxyd und der höchst fein gepulverte Eisenspat ist in Säuren so wenig löslich, dass er sich zum Medicament nicht eignet. Trotzdem führen die Pharmacopöen noch das Carbonat auf, obwohl dasselbe der Natur der Sache nach keineswegs reines Eisencarbonat sein kann. Einen solchen Niederschlag erhält man z. B. durch Fällung von 5 Th. Eisenvitriol, welche in 20 Th. heissen Wassers gelöst sind, vermittelst Mononatriumcarbonat:



$$\underset{278}{SO^4Fe + 7OH^2} \cdot \underset{168}{2CO^3NaH} = 8OH^2 \cdot CO^2 \cdot SO^4Na^2 \cdot CO^3Fe$$

Auf 5 Th. Vitriol sind hiernach 3 Th. Carbonat erforderlich. Durch eine sehr reichliche Kohlensäureentwickelung beim Vermischen der Vitriollösung und des Carbonates wird der Sauerstoff verdrängt und zunächst wenigstens die Oxydation des Niederschlages eingeschränkt. Man nimmt daher besser ungefähr $3_{,5}$ Th. des Natriumcarbonates, welche in 50 Th. Wasser aufzulösen sind, das man nur auf 50 bis 60° erwärmt, um eben die Auflösung zu befördern, ohne merklich Kohlensäure auszutreiben.

Der Niederschlag wird möglichst rasch mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei man auf vollständigste Beseitigung des Natriumsulfates verzichten muss, wenn nicht alles Ferrosalz in Hydroxyd übergehen soll. Am besten erreicht man den Zweck, wenn man einige Male die Flüssigkeit abgiesst, den Niederschlag mit frisch ausgekochtem heissem, destillirtem Wasser anrührt und ihn endlich auf das Filtrum oder Colatorium nimmt, sobald es angeht, presst und bei 50° bis 60° trocknet. Aus denselben Gründen ist, wie bei Jodeisen § 315, auch hier ein Zuckerzusatz empfehlenswerth, doch ist es dann förderlicher das Präparat im Wasserbade auszutrocknen. Bei Jodeisen, wo

s sich zunächst um eine Auflösung dieses letztern Salzes han-
elt, ist Milchzucker vorzuziehen, da er leichter einzutrocknen
t; bei Eisencarbonat, welches schon in fester Form, wenn
ıch als Brei vorliegt, dient Rohrzucker besser, weil er sofort
ıit dem Wasser, das dem Niederschlage anhaftet, einen Syrup
ildet, welcher den wirksamsten Schutz gegen Luftzutrittt
ewährt.

5 Th. Eisenvitriol geben bei vollständiger Umsetzung
,08 Th. Ferrocarbonat; mischt man dem Niederschlage 8 Th.
ucker zu, so würden 100 Th. trockenes Präparat 20 Th. Car-
onat enthalten müssen, was in Wirklichkeit aus den angedeu-
:ten Gründen bei weitem nicht der Fall sein kann.

Prüfung. Officinelles Eisencarbonat, mit aller Sorgfalt
isch dargestellt, ist ein grünlich-graues Pulver, das jedoch
:lbst bei gutem Verschlusse mehr und mehr, wenigstens in
en äussern Schichten, braune Farbe annimmt. Mit Wasser
ngerührt, muss es auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure unter
:bhaftem Brausen eine gelbliche Lösung geben, welche mit
ımmoniak einen grünlichen oder schwärzlichen, jedenfalls nicht
othbraunen Niederschlag liefern soll. Andere Schwermetalle
ls Eisen dürfen in der Lösung nicht nachzuweisen sein. Schlägt
ıan letzteres mit Schwefelammonium nieder und dampft das
iltrat ein, so muss sich darin Rohrzucker nachweisen lassen,
ofern es sich um das mit Zucker gemischte Präparat handelt.
n Wasser gibt dasselbe ausserdem Spuren von Sulfat
b, soll aber nicht Natriumcarbonat enthalten. Zur Beurthei-
ıng desselben könnte man, wenn es sich um die Vergleichung
erschiedener Proben handelt, die Kohlensäuremenge bestimmen,
elche es ausgibt. 20 Th. CO^3Fe liefern $7{,}_{58}$ Th. Kohlen-
äure; enthielte das Präparat ausser Zucker nur Ferrocarbonat,
o müsste es $7{,}_{58}$ pC Kohlensäure entwickeln. Je mehr die
esultate sich dieser Zahl nähern, desto besser. Doch ist
icht zu vergessen, dass dem Eisenoxyd, obwohl ein Ferri-
arbonat nicht darstellbar ist, ebenfalls die Fähigkeit zukommt,
twas Kohlensäure zurückzuhalten. Anderseits wird der Gehalt
es Präparates auch durch das darin vorhandene Hydratwasser
erabgedrückt. Man müsste also ferner nach dem Wegwaschen
es Zuckers den Glührückstand bestimmen.

Geschichte. Ferrum carbonicum saccharatum ist 1835 von
ECKER eingeführt worden, doch waren schon etwas früher die
illen von BLAUD und VALLET im Gebrauche.

XXXIV. ANHANG.

KURZE BIOGRAPHISCHE ANDEUTUNGEN ÜBER PHARMACEUTEN, CHEMIKER U. S. W., WELCHE IM BUCHE GENANNT SIND.

Die Jahreszahlen geben die Zeit der Geburt und des Todes an, hierauf folgen die hauptsächlichsten Aufenthaltsorte und Lebensstellungen, endlich Nachweis der Seiten, auf welchen die Leistungen erwähnt sind. Manche noch lebende, ausgezeichnete Chemiker, an deren hohe Verdienste hier weiter erinnern zu wollen, zwecklos erschien, sind in diesen Andeutungen übergangen, ebenso anderseits solche Männer, die im Buche nur kurz zu erwähnen waren.

ACHARD, Franz Carl, 1753—1821. Schüler Marggraf's, Akademiker in Berlin, Gutsbesitzer zu Kunern, Reg.-Bez. Breslau. S. 237.

AEGINETA s. Paulus.

AGRICOLA, Georg, 1494—1555. Chemnitz. Ursprünglich Mediciner, dann der metallurgischen und mineralogischen Chemie zugewandt. S. 30. 146. 754. 845. 871.

ALBERTUS MAGNUS (Graf von Bollstädt), 1193—1280. Padua, Cöln, Regensburg. Dominicanermönch, Bischof von Regensburg. S. 220. 495. 522. 547. 675. 762. 768. 779. 787. 871.

ARCET, Jean Pierre Joseph d', 1777—1844. Apotheker und Professor in Paris.

ARFVEDSON, Johann August, 1792—1841. Schweden. Bergwerksbesitzer und Akademiker. S. 585.

AUTENRIETH, Johann Hermann Ferdinand von, 1772—1835. Professor der Medicin in Tübingen, Kanzler der Universität. S. 800.

BALARD, Anton Hieronymus, 1802—1876. Montpellier, Paris. Pharmaceut, Prof. der Chemie. S. 7. 142. 596. 659.

BARON, Theodor, 1715—1768. Akademiker in Paris. S. 553. 624.

BARRESWIL, Louis Charles Arthur, geb. 1817, † . . . . Prof. der Chemie in Paris. S. 807.

BASILIUS VALENTINUS. Lebensstellung und Aufenthaltsort dieses höchst ausgezeichneten Forschers unbekannt. Er soll

im XV. Jahrhundert gelebt haben, wahrscheinlicher zu Anfang des XVI. Dafs er Benedictinermönch in Erfurt gewesen, lässt sich nicht beweisen. S. 30. 82. 88. 95. 98. 135. 495. 522. 572. 579. 623. 675. 754. 759. 771. 776. 779. 791. 798. 807. 826. 828. 832. 837. 871.

Baup, Samuel, 1791—1862. Vevey, Bex, Lausanne, Nyon. Apotheker, dann Bergwerksdirector. S. 161.

Becquerel, Anton Caesar, 1788—1871. Professor in Paris. S. 227.

Becher, Johann Joachim, 1635—1682. Mainz, München, Wien, Holland, England. Mediciner. S. 100.

Bergman, Torbern, 1735—1784. Prof. der Mathematik und Chemie zu Upsala. S. 56. 456. 637. 689. 731. 791. 807.

Berthelot, Marcellin Pierre Eugène, geb. 1827. Professor in Paris. S. 66. 174.

Berthollet, Claude Louis, Graf, 1748—1822. Professor, Pair von Frankreich. S. 4. 456. 462. 595. 652. 717. 833.

Berzelius, Joh. Jacob, 1779—1848. Stockholm. Professor und Akademiker. S. 135. 155. 165. 456. 462. 538. 547. 556. 561. 585. 675.

Black, Joseph, 1728—1799. Prof. in Glasgow und Edinburg. S. 463. 557. 729. 739. 742.

Boerhaave, Hermann, 1668—1738. Professor der Medicin, Chemie und Botanik zu Leiden. S. 66. 160. 771. 794. 800.

Bohn, Johann, 1640—1708. Professor med. zu Leipzig. S. 611. 695.

Bollstädt, Graf Albert; s. Albertus Magnus.

Boulduc, Gilles François, 1675—1742. Hofapotheker zu Paris Demonstrator der Chemie, Akademiker. S. 646.

Boyle, Robert, 1627—1691. Oxford, London. Einer der Directoren der ostindischen Compagnie. S. 456. 479. 538. 571. 682. 764. 787. 859.

Braconnot, Henri, 1781—1855. Professor und Director des Botanischen Gartens in Nancy. S. 149. 165. 259.

Brandt, Georg, 1694—1768. Bergrath zu Stockholm. S. 754.

Buchner, Johann Andreas, 1783—1852. Oberapotheker und Professor in München. S. 71.

Bucholz, Christian Friedrich, 1770—1818. Apotheker und Professor in Erfurt. S. 571.

Cadet-de-Gassicourt, Louis Claude, 1731—1799. Apotheker und Akademiker in Paris. S. 479.

CAHOURS, Aug. Andr. Thomas, geb. 1813. Professor in Paris. S. 142. 302.

CARTHEUSER, Joh. Friedrich, 1704—1769. Professor der Anatomie, Botanik und Chemie an der Universität Frankfurt an der Oder. S. 689.

CAVENDISH, Heinrich, 1731—1810. London. Mitglied der Royal Society. S. 29. 39. 529. 729.

CAVENTOU, Jean Bienaimé, 1795—1877. Apotheker und Professor zu Paris. S. 391. 397. 420. 435. 448.

CLÉMENT-DÉSORMES, † 1841. Professor und Fabrikbesitzer in Paris. S. 12. 43.

CHAPTAL, Johann Anton Claude, Graf von Chanteloup, 1756—1832. Professor, Akademiker, Fabrikbesitzer. Montpellier, Paris. S. 845.

CHESNE, du, s. Quercetanus.

CHEVREUL, Michaël Eugen, geb. 1786, noch lebend. Director der Gobelins, Prof. der Chemie zu Paris. S. 121. 142. 174.

CORDUS, Valerius, 1515—1544. Universität Wittenberg. S. 89. 211. 220. 334. 339.

COURTOIS, Bernard, 1777—1838. Paris. Ursprünglich Pharmaceut, dann technischer Chemiker, Salpeterfabrikant S. 12.

CROLL, Oswald, 1580 (?), † 1609. Fürstlich Anhalt'scher Leibarzt. S. 776.

DAVY, Humphry, 1778—1829. London. S. 4. 13. 462. 556. 668.

DEROSNE, Charles, 1780—1846. Apotheker und Akademiker in Paris.

DESSAIGNES, Victor, geb. 1800, noch lebend. Arzt und Steuereinnehmer in Vendôme. S. 142. 146.

DEYEUX, Nicolas, 1745—1837. Apotheker, Professor, Akademiker in Paris. S. 306.

DIOSCORIDES aus Anazarba (Cilicien), Mitte des ersten Jahrhunderts nach Chr. S. 188. 253. 278. 463. 470. 473. 484. 486. 759. 787. 807.

DIPPEL, Joh. Conrad, 1673—1734. Alchemist, in Deutschland (Strassburg unter anderm), Holland, Dänemark. S. 56. 452.

DÖBEREINER, Joh. Wolfgang. 1780—1849. Anfangs Pharmaceut, später Prof. in Jena. S. 135. 142.

DOMBEY, Joseph, 1742—1794, Paris, Peru, Chili, Lyon. Arzt und Botaniker. S. 611.

OSSIE, Robert, † 1777. London. Apotheker. S. 580.

UHAMEL DU MONCEAU, Heinr. Ludwig, 1700—1781. Akademiker in Paris. S. 587. 637.

UMAS, Jean Baptiste, 1800, noch lebend. Ursprünglich Pharmaceut, dann Professor und Minister. S. 107. 109. 114. 142. 160. 302. 323. 339. 557.

TTMÜLLER, Michaël, 1644—1715. Prof. der Botanik, Chirurgie und Anatomie zu Leipzig. S. 241.

EBVRE, le, siehe Lefebvre.

ÈVRE, le (um 1728) Arzt in Uzès, unweit Nimes. S. 647.

ARADAY, Michaël, 1791—1867. Prof. in London. S. 557.

ORCHHAMMER, Joh. Georg, geb. 1794. Professor in Kopenhagen. S. 556. 711.

OURCROY, Anton Franz, 1755—1809. Professor in Paris. S. 100. 135. 297.

GAHN, Johann Gottlieb, 1745—1818. Bergmeister zu Fahlun und Stockholm. S. 496. 538. 731.

GALENOS, Claudius, 131—200. Smyrna, Korinth, Alexandria, Pergamon, Rom. S. 199.

GAY-LUSSAC, Joseph Louis, 1778—1850. Professor in Paris. S. 13. 39. 56. 80. 121. 553. 606. 652. 675. 803.

GEBER (bu - Mussa - Dschafar-al-Sofi ?). Im VIII. Jahrhundert nach Chr. an der Hochschule zu Sevilla. S. 462. 479. 529. 570. 614. 637. 675. 768. 787. 800. 848.

GEHLEN, Adolph Ferdinand, 1775—1815. Halle, München. Professor. S. 49.

GEIGER, Philipp Lorenz, 1785—1836. Apotheker und Professor in Heidelberg. 402. 406. 443.

GEOFFROY, Claude Joseph, 1686—1752. Apotheker und Akademiker zu Paris. S. 323. 571. 646.

GLASER, Christoph, 1610(?)—1678. Basel. Hofapotheker und Professor zu Paris. S. 678.

GLAUBER, Joh. Rudolf, 1604—1668. Salzburg, Frankfurt, Cöln, Amsterdam. S. 452. 529. 573. 579. 600. 651. 711. 751. 763. 822. 826. 832. 837. 859. 865.

GOULARD (um 1760). Militärchirurg in Montpellier. S. 800.

GRAHAM, Thomas, 1805—1869. Glasgow, London. Professor und Münzdirector. S. 490. 505. 538.

Grew, Nehemia, 1628—1711. Arzt, Secretär der Royal Society in London. S. 739.

Guibourt, Nicol. Joh. Bapt., 1790—1867. Apotheker und Prof. in Paris. S. 66.

Guyton de Morveau, Louis Bernard, 1737—1816. Dijon, Paris. Jurist, dann Chemiker. S. 732.

Hagen, Carl Gottfried, 1749—1829. Hofapotheker und Professor in Königsberg. S. 637.

Hellot, Johann, 1685—1765. Akademiker in Paris. S. 614.

Helmont, Joh. Bapt. van, 1577—1644. Brüssel. Mediciner. S. 452. 558. 614. 763.

Hermann, Carl Samuel Leberecht 1765—1846. Ursprünglich Apotheker, 1797 Gründer und 1807 Pächter der Königl. Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg. S. 756.

Hlasiwetz, Heinrich Hermann Christian, 1825—1875. Ursprünglich Pharmaceut, Professor in Innsbruck und Wien. S. 292.

Höfer, Hubert Franz, geb. zu Cöln zu Anfang des vorigen Jahrhunderts (?). Director der Hofapotheke zu Florenz. S. 553.

Hoffmann, Friedrich, 1660—1742. Prof. med. in Halle. S. 89. 739. 742. 845.

Hollandus, Isaak. Ende des XIV. Jahrhunderts. Nicht näher bekannt. S. 677.

Homberg, Wilhelm, 1652—1715. Magdeburg, Paris, Rom. Leibarzt des Herzogs von Orléans, Akademiker in Paris S. 181. 553.

Houtou-Labillardière, Jacques Julien. 1755—1834. Professor in Rouen. S. 323. 435.

Kindt, Heinrich Hugo, 1775—1835. Apotheker und Canonicus in Eutin, unweit Lübeck. S. 323.

Kirchhoff, Gottl. Sigmund Constantin, 1764—1833. Director der Oberapotheke in Petersburg. S. 227. 253. 787.

Klaproth, Martin Heinrich, 1743—1813. Apotheker, dann Professor und Akademiker in Berlin. S. 614. 637. 695. 706. 845. 848. 866.

Kunkel, von Löwenstern, Johann, 1630—1702. Lauenburg, Dresden, Berlin, Stockholm. S. 23. 95. 241. 328. 456. 695. 779. 794. 845.

LABARRAQUE, Ant. Germain, 1777—1850. Apotheker in Paris. S. 596.

LAMPADIUS, Wilhelm August, 1772—1844. Professor in Freiberg, ursprünglich Pharmaceut. S. 43.

LASSAIGNE, Jean Louis, 1800—1859. Apotheker und Professor in Paris. S. 471.

LASSONE, Jos. Marie François de, 1717—1788. Leibarzt Ludwig XVI., Akademiker zu Paris. S. 647.

LAVOISIER, Anton Lorenz, 1743—1794. Akademiker in Paris. S. 39. 82. 135. 529. 538. 557. 722.

LEFEBRE, Nicolas, 16..—1674. Hofapotheker in Paris, dann auch in London. S. 66.

LEMERY, Nicolas, 1645—1715. Arzt u. Akademiker zu Paris. S. 146. 297. 361. 776. 794. 815. 832.

LEMERY, Louis, 1677—1743. Sohn des vorigen; in gleicher Stellung. S. 682.

LEEUWENHOEK, Anton van, 1632—1723. Delft. S. 253.

LIBAVIUS (Libau), Andreas, 1540—1616. Halle, Rotenburg, Coburg. Ursprünglich Mediciner. S. 82. 146. 149. 470. 573. 764. 791. 804. 815.

LIEBIG, Justus von, 1803—1873. Giessen, München. S. 49. 106. 114. 146. 149. 160. 165. 282. 297. 402. 435.

LIEBREICH, Oscar. Professor in Berlin. S. 101. 114.

LOWITZ, Joh. Tobias, 1757—1804. Director der Hofapotheke und Akademiker in Petersburg. S. 82. 89. 135. 227.

LÖWIG, Karl Jakob, geb. 1803. Zürich. Gegenwärtig Prof. in Breslau. S. 302.

LULLUS, Raimund, 1235—1315 (?). Spanien, Nordafrica, Italien. Theolog (Minorit) und Alchemist. S. 88. 328. 456. 479. 579. 791.

MARGGRAF, Andreas Sigmund, 1709—1782. Ursprünglich Pharmaceut, dann Akademiker in Berlin. S. 125. 155. 236. 538. 617. 637. 643. 644. 722. 731. 742. 845.

MARSH, 1790—1846. Assistent des Physikers Faraday, Chemiker des Arsenals in Woolwich. S. 547.

MARTIUS, Theodor Wilhelm Christian, 1796—1863. Apotheker und Professor in Erlangen. S. 448.

MEISSNER, Carl Friedrich Wilhelm, 1792—1853. Apotheker in Halle. S. 397.

PRIESTLEY, Joseph, 1733—1804. England (Leeds, London), Nordamerica. Ursprünglich Theolog. S. 39. 456. 480.

PROCTER, William (junior), 1817—1874. Apotheker und Professor in Philadelphia. S. 302.

PROUST, Joseph Louis, 1755—1826. Ursprünglich Pharmaceut, dann Prof. in Segovia, Salamanca, Madrid, zuletzt in Angers. S. 498. 614. 787.

QUERCETANUS (du Chesne), Joseph, 1521—1609. Leibarzt Heinrich's IV von Frankreich. S. 776. 837.

RADEMACHER, Joh. Gottfried, 1772—1849. Arzt in Goch, unweit Cleve, Rheinpreussen. S. 743.

RAY (Wray, Rajus), John, 1628—1705. Theolog u. Botaniker. Cambridge, London. S. 125.

REGNAULT, Victor Hugo, 1810—1878. Prof. in Paris, Director der Porzellanmanufactur Sèvres. S. 435.

REICHENBACH, Carl Freih. von, 1788—1869. Stuttgart, Blansko in Mähren, Fabrikbesitzer in Oesterreich. S. 71. 292.

RICHTER, Jeremias Benjamin, 1762—1807. Breslau, Berlin. Praktischer Chemiker. S. 82.

ROBIQUET, Pierre Jean, 1780—1846. Apotheker, Fabrikbesitzer und Professor in Paris. S. 384. 448,

ROBIQUET, Henri Edme, 1822—1860. Sohn des vorigen, in gleichen Stellungen.

ROSE, Valentin (der jüngere), 1762—1807. Apotheker zu Berlin. S. 627.

ROSE, Heinrich, 1795—1864. Sohn des vorigen. Professor in Berlin. S. 505. 833. 851.

ROSE, Gustav, 1798—1873, Bruder des vorigen. Professor in Berlin. § 729.

ROUELLE, Guillaume François, 1703—1770. Apotheker und Akademiker in Paris. S. 98. 644. 678.

RUNGE, Friedlieb Ferdinand, 1795—18 . . Ursprünglich Pharmaceut; Prof. in Breslau, später in Berlin und Oranienburg. S. 289. 448.

SALA, Angelus, 1570 (?)—1639. Vicenza, Zürich, Haag, Hamburg, zuletzt herzoglich mecklenburgischer Leibarzt zu Güstrow. S. 473. 571. 643. 763. 768. 776. 828. 851.

SAUSSURE, Théodore de, 1767—1845. Genf. S. 82.

SCHEELE, Carl Wilhelm, 1742—1786. Stralsund, Gothenburg, Upsala, Köping am Mälarsee. Durch Wichtigkeit und Zahl seiner Entdeckungen der ausgezeichnetste aller Pharmaceuten, von keinem Chemiker seiner Zeit erreicht. S. 4. 23. 49. 56. 93. 120. 146. 149. 155. 160. 165. 459. 488. 496. 498. 529. 538. 547. 585. 614. 637. 711. 731. 757.

SCHLIPPE, Carl Friedr. von, geb. 1799. Ursprünglich Pharmaceut, seit 1823 Fabrikdirector in Moskau. S. 837.

SCHÖNBEIN, Christian Friedrich, 1799—1868. Professor in Basel. S. 259.

SCHRÖTTER, Anton, 1802—1875. Professor in Graz u. Wien. S. 23. 43.

SCHÜZENBACH, Carl Sebastian, 1793—1873 (?). Endingen im Breisgau, Frankreich, Baden-Baden. Ursprünglich Kaufmann, dann praktischer Chemiker.

SÉGUIN, Armand, 1765 (?) —1835. Armee-Lieferant in Paris. S. 306. 787.

SEIGNETTE, Pierre, 1650 (?) —1719. Apotheker zu La Rochelle am Busen von Biscaya. S. 646.

SERTÜRNER, Friedrich Wilhelm Adam, 1783—1841. Apotheker zu Paderborn, dann Eimbeck und Hameln (Hannover). S. 89. 378. 430.

SÉRULLAS, Georg Simon, 1774—1832. Feldapotheker, Prof. und Akademiker in Paris, S. 109. 378. 652.

SOUBEIRAN, Eugen, 1797—1858. Apotheker und Professor in Paris. S. 108.

STAHL, Georg Ernst, 1660—1734. Prof. med. in Halle. S. 89. 135. 498. 538. 637.

STISSER, Joh. Andreas, 1657—1700. Hamburg, Braunschweig, dann Professor der Medicin, Anatomie und Chemie an der Universität Helmstedt unweit Braunschweig. S. 764.

STOCKAR von Neuforn, J. G. S. 146.

STROMEYER, Friedrich, 1778—1835. Professor in Göttingen. S. 756.

TACHENIUS, Otto. Pharmaceut, dann Mediciner, bis gegen 1670 in Deutschland und Venedig. S. 563.

TENNANT, Smithson, 1761—1815. London, zuletzt Professor in Cambridge. S. 717.

THÉNARD, Louis Jacques, 1757—1857. Professor in Paris, Pair von Frankreich. S. 553.

T ophilus (Rogker), Ende des XI. und Anfang des XII. Jahr-underts. Benedictiner des Klosters Helmenhausen unweit aderborn. S. 787. 807.

T ophrastos, Eresios, 372—286 vor Chr. Insel Lesbos. S. 722. 759. 787. 807.

T pp, Julius von, geb. 1814. Als Professor der Pharmacie, irector der Pharmaceutischen Gesellschaft, Akademiker etc. n Petersburg lebend. S. 397.

T mmsdorff, Joh. Bartholomäus, 1770—1837. Erfurt. Apo-heker, 1795—1822 Director einer pharmaceutisch-chemi-schen Lehranstalt, auch Professor an der Universität Erfurt. S. 142. 168. 339.

T quet de Mayerne, Theodor, 1573—1675. Arzt und Prof. der Chemie in Paris, dann Leibarzt Jakob's I. von England. S. 297. 452. 776. 789.

V quelin, Louis Nicolas, 1763—1829. Professor u. Director der Ecole de Pharmacie zu Paris. S. 135. 256. 297. 561. 606. 706. 845.

V centius Bellovacensis (Beauvais, Département de l'Oise). Dominicaner, † 1264 (?). S. 682.

V ruvius (Marcus Vitruvius Pollio). Wahrscheinlich in den letzten Jahrzehnten vor Chr. Römischer Kriegsbaumeister; seine „De architectura libri X" einzige derartige, aus dem Alterthum erhaltene Schrift. S. 807.

V gel, Heinrich August, 1778—(1865?). Paris, Professor in München. S. 165. 585.

W rtheim, Theodor, 1820—1863 (?). Wien, dann Professor in Pest und Graz. S. 443.

W strumb, Joh. Friedrich, 1750—1819. Apotheker in Hameln, Provinz Hannover. S. 98. 751.

W hler, Friedrich, geb. 1800. Prof. in Göttingen. S. 49. 297. 794.

W nckler, F. L., 1801 — 18 . . Apotheker in Darmstadt. S. 142. 435.

W ay, siehe Ray.

REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.



Z.



Gedruckt bei JULIUS SITTENFELD in Berlin W.

anatomische Abbildungen übrig, welche das Verständniss derselben ermöglichen. Schon bei der Herausgabe der ersten Auflage seiner Pharmakognosie war es des Verfassers Plan, anatomische Abbildungen beizugeben; Mangel an Zeit verhinderte die Ausführung. Bei der zweiten Auflage sollten Holzschnitte in den Text gedruckt werden; da jedoch die Kosten, verglichen mit dem beabsichtigten Nutzen, zu hoch ausfielen, so entschied man sich bei der folgenden Auflage für lithographierte Abbildungen. Vielfache Vorarbeiten und die Ausführung selbst haben die Herausgabe bis jetzt verzögert. Unterdessen hat zuerst *Oudemans* in seinem vortrefflichen Commentar zur Niederländischen Pharmakopöe die Bahn gebrochen; aber einerseits sind die schönen und getreuen Abbildungen nicht so vollständig, dass sie zur vollkommenen Uebersicht der Structur hinreichen, andererseits ist der Holländische Text dem Deutschen schwer verständlich. Später hat *Schleiden* in seinem Werk Holzschnitte für einige Droguen gegeben. In neuester Zeit sind von *Wigand* naturgetreue Holzschnitte von Lupenbildern der vegetabilischen Droguen in seiner Pharmakognosie veröffentlicht, die wohl zur Bestimmung der Droguen ausreichen, natürlich aber über den anatomischen Bau keine Auskunft geben.

In dem oben angezeigten Werke sollen nun die eine anatomische Behandlung erfordernden officiellen Droguen der Preussischen Pharmakopöe und einige der interessantesten dort nicht aufgenommenen im Anschluss an die Pharmacopoea Germanica in der Art dargestellt werden, dass für jede aufgenommene Drogue ein Lupenbild der Querdurchschnittsfläche und in einer dem Gegenstand angepassten stärkeren Vergrösserung ein Bild der Quer- sowie der Längendurchschnittsfläche und letzterer, wenn es nöthig ist, sowohl in radialer als tangentialer Richtung gegeben wird. Für jede Tafel Abbildungen ist ein Blatt Text bestimmt, der die allgemeinen und speciellen Structur-Verhältnisse der Drogue bespricht. Die Zeichnungen und die Lithographie werden von dem durch Correctheit und Eleganz seiner Arbeiten ausgezeichneten akademischen Künstler Herrn *Schmidt* in Kreide ausgeführt.

Vielfachen Aufforderungen zu genügen und um den Studirenden der Pharmacie die Anschaffung zu erleichtern, habe ich mich entschlossen, jetzt bei Erscheinen der neuen 5. Auflage der Pharmakognosie eine neue Lieferungs-Ausgabe des

Anatomischen Atlas zur pharmazeutischen Waarenkunde

zu veröffentlichen, die

in 8 Lieferungen zum Preise von à 2,75 Mk.

erscheinen, und von denen die Lieferungen 1—7 ausser dem dazu gehörigen Texte je 6 Kupfertafeln, die letzte deren 8 enthalten wird.

Lieferung 1 ist ausgegeben und durch alle Buchhandlungen zur Ansicht zu beziehen. Die weiteren Lieferungen werden je in Monatsfrist folgen, so dass das ganze Werk bis zum Sommer 1879 vollständig in die Hände der Subscribenten gelangen wird.

Bestellungen, sowohl auf die neue Lieferungs-Ausgabe als auf das vollständige Werk, nehmen alle Buchhandlungen an.

Berlin, im December 1878. **R. Gaertner.**

